

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

A BUTADIÉN METOXIKARBONILEZÉSÉNEK MECHANIZMUSVIZSGÁLATA *IN SITU* SPEKTROSKÓPIÁVAL ÉS VÍZOLDHATÓ FOSZFINLIGANDUMOK SZINTÉZISE

Mika László Tamás

Témavezető: Prof. Dr. Horváth István Tamás
egyetemi tanár

KÉMIA DOKTORI ISKOLA
Vezető: Prof. Dr. Inzelt György

**SZINTETIKUS KÉMIA, ANYAGTUDOMÁNY,
BIOMOLEKULÁRIS KÉMIA PROGRAM**
Programvezető: Prof. Dr. Perczel András



Eötvös Loránd Tudományegyetem – Természettudományi Kar
Budapest

2009

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék	1
Köszönetnyilvánítás	2
1 Az 1,3-butadién hidrometoxikarbonilezésének mechanizmusvizsgálata <i>in situ</i> IR és NMR spektroszkópiával	4
1.1 Bevezetés	4
1.2 Az 1,3-butadién hidrometoxikarbonilezési reakciója és feltételezett mechanizmusai ...	8
1.3 Célkitűzések	11
1.4 A butadién kobalt katalizált metoxikarbonilezési reakciójának vizsgálata	12
1.5 Mechanizmusvizsgálat <i>in situ</i> IR és NMR spektroszkópiával	18
1.6 Összefoglalás	37
1.7 Kísérleti rész	38
2 Vízoldható alkil- és dialkil-foszfínok szintézise	43
2.1 Bevezetés	43
2.2 Vízoldható foszfínligandumok	50
2.3 Szulfonált csoportot tartalmazó foszfínligandumok irodalmi előállítása	54
2.4 Célkitűzések	57
2.5 Vízoldható alkil-bisz-(<i>m</i> -szulfonált-fenil)- és dialkil-(<i>m</i> -szulfonált-fenil)-foszfínok előállítása pH-kontrollált fázisszeperációval	57
2.6 Összefoglalás	66
2.7 Kísérleti rész	67
2.7.1 Az alkil-difenil foszfínok előállítása	67
2.7.2 A dialkil-fenil foszfínok előállítása	69
2.7.3 Az alkil-bisz-(<i>m</i> -szulfonált-fenil)- és a dialkil-(<i>m</i> -szulfonált-fenil)-foszfínok nátriumsóinak előállítása	70
Összefoglalás	74
Abstract	76
Mellékletek	78
Jelölésjegyzék	108
Függelék	109
Irodalomjegyzék	110

Köszönetnyilvánítás

Hálás köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőmnek **Prof. Horváth István Tamás** egyetemi tanárnak, aki nélkül doktori munkám nem készülhetett volna el, aki mindvégig biztosította számomra a kutatáshoz szükséges tudományos és anyagi feltételeket, aki bevezetett a reakciómechanizmus-kutatás világába, és aki kivételes figyelemmel segítette és kísérte szakmai fejlődésemet.

Köszönettel tartozom **Dr. Tóth Imrének**, a DSM kutatójának és **Prof. Ungváry Ferencnek** a szakmai segítségért. Öszinte köszönettel tartozom **Dr. Tuba Róbertnek**, aki a preparatív fémorganikus kémia terén nyújtott segítséget és akinek munkája hozzájárult a dolgozat első részének megszületéséhez.

Köszönetemet fejezem ki **Dr. Stephan Pitter**-nek és **Dr. Olaf Walter**-nek, a Forschungszentrum Karlsruhe GmbH kutatóinak, akik fél éves karlsruhei tartózkodásom alatt segítették munkámat, és **Dr. Frank U. Richter**-nek a leverkuseni Bayer MaterialScience AG osztályvezetőjének, akinek laboratóriumában egy hónapot tölthettem (I would like to thank Dr. Stephan Pitter and Dr. Olaf Walter for their help to my work in Karlsruhe Research Center, Karlsruhe, Germany. I appreciate to Dr. Frank U. Richter for the opportunity to spend a month in the Research Laboratory of Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany).

Köszönettel tartozom **Dr. Bodor Andreának** és **Dr. Csámpai Antalnak** az NMR spektroszkópiai vizsgálatokért és a spektrumok értékelésében nyújtott segítségért. Hálás köszönettel tartozom **Orha Lászlónak** aki a vízoldható ligandumok szintézisében volt a segítségemre.

Köszönetet mondok minden egykori és jelenlegi csoporttársaimnak, de különösen **Dr. Csihony Szilárdnak**, **Mehdi Hasannak**, **Dr. Vlád Gábornak**, **Dr. Lantos Diánának**, **Dr. Barta Katalinnak**, **Fábos Viktóriának**, **Farkas Norbertnek** és **Wittula Teréziának** a segítségükért és a laborban uralkodó hangulatért. Itt emlékezem meg néhai csoporttársamról, **Pusztai Zoltánról**, akinek megrázóan váratlan halála egy kiváló kutatótól fosztotta meg a világot.

Megköszönöm **Prof. Rábai Józsefnek** és **Prof. Jalsovszky Istvánnak**, valamint **Dobó Attilának** a szakmai és kollegális segítségét. Köszönöm **Prof. Torkos Kornélnak**, hogy lehetővé tette GC- és GC-MS készülékek használatát. Hálás vagyok **Fazekas Mihálynak**, aki szakmai hozzáértésével megjavította a megjavíthatatlannak tűnő alkatrészeket és pótolta a nagynyomású rendszerek beszerezhetetlen tartozékait.

Köszönöm az **Országos Tudományos Kutatási Alapnak** (OTKA T-032850), az **ExxonMobil**-nak, a **DSM Research**-nek és **Forschungszentrum Karlsruhe GmbH**-nak az anyagi támogatást, és a **Mettler Toledo AutoChem, Inc.**-nek, hogy munkám során lehetőségem nyílt az általuk adományozott ReactIR 1000 készülékek mindennapos használatára.

Köszönettel tartozom **Mészárosné Dr. Szenes Judit**nak, aki a német nyelvvizsgára való felkészülésben volt segítségemre.

Végül, de nem utolsó sorban hálás köszönetemet szeretném kifejezni **Szüleim**nek az anyagi és lelki támogatásért, továbbá köszönöm barátaimnak a támogatást amellyel hozzájárultak e disszertáció megszületéséhez.

1 Az 1,3-butadién hidrometoxikarbonilezésének mechanizmusvizsgálata *in situ* IR és NMR spektroszkópiával

1.1 Bevezetés

A karbonilezési reakciók a szerves kémiai ipar fontos és elterjedt homogénkatalitikus átalakításai közé tartoznak, melyekben a szén-monoxidot, mint egyszerű és olcsó építőelemet alkalmazva, a szerves molekulákban új szén-szén kötést alakítható ki.¹ A szén-monoxid reakciópartnere lehet egy telítetlen szén-szén kötést tartalmazó, vagy egy szén-heteroatom kötéssel rendelkező (pl.: szén-oxigén, szén-halogén) molekula.² Ezekben az esetekben a szén-monoxid nem egyedüli reagensként, hanem hidrogén, vagy savas hidrogént tartalmazó nukleofil partner (Nu-H) jelenlétében vesz részt a reakcióban. Az 1930-as években intenzív



1. kép Otto Roelen

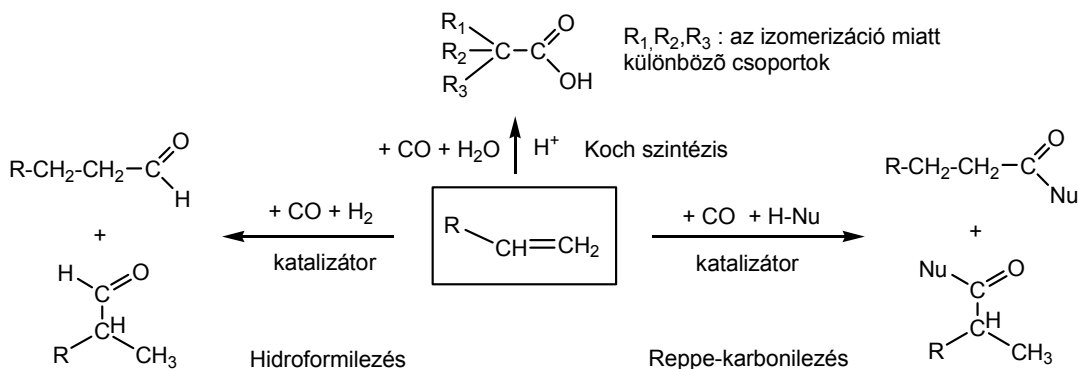


2. kép Walter Reppe

kutatásokat folytattak szénelgázosításból előállított CO és H₂ gázkeveréken alapuló mesterséges üzemanyagok előállításával kapcsolatosan. A német Ruhrchemie Industrie-nél OTTO ROELEN (1. kép) a Fischer-Tropsch szintézis tanulmányozása közben elsőként állított elő etilénből propionaldehidet.³ A reakció során a szintézisgázban szennyezésként található etilén a katalizátorként használt kobalt-karbonil jelenlétében szén-monoxiddal és hidrogénnel a jellegzetes szagú aldehiddé alakult. A reakciót 1938-ban szabadalmaztatták⁴ és hidroformilezés (oxo-szintézis, Roelen-reakció) néven a szerves kémiai ipar egyik legfontosabb homogénkatalitikus átalakításává nőtte ki magát. Maga a karbonilezés mint új reakciótípus bevezetése szintén egy német kémikus, WALTER REPPE (2. kép) nevéhez fűződik, aki a ludwigshafeni Badische Anilin und Soda Fabrik (BASF) kutatójaként a szén-monoxid és az acetilén addíciós reakcióit vizsgálta Nu-H típusú vegyületek (Nu = HO-, RO-, RCOO-, RR'N- stb.) és fém-karbonil katalizátorok jelenlétében.⁵ A reakció nagyszerűsége

abban rejlik, hogy a nukleofil partner megválasztásától függően a végtermék a megfelelő karbonsav, észter, anhidrid, amid stb. lehet. Tiszteletére ez a reakciótípus Reppe-karbonilezés néven szerepel a szakirodalomban. Abban az esetben, ha a karbonilezésnél a szén-monoxid reakciópartnere víz, hidrokarbonilezésről; ha alkohol, alkoxikarbonilezésről; ha amin, aminokarbonilezésről; ha pedig oxigén, akkor oxidatív karbonilezésről beszélünk. Megemlítendő, hogy a szén-monoxid olefinekbe építésének harmadik lehetséges módja egy

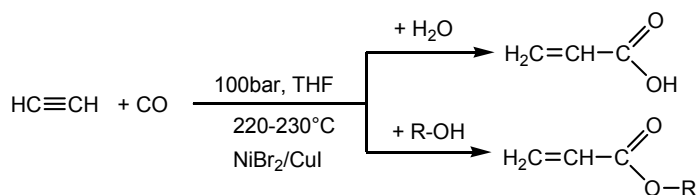
erősen savas ($\text{H}_3\text{PO}_4\text{-BF}_3$, HF-SbF_5 stb.) katalizátorrendszer alkalmazása, amely Koch szintézisként vált ismertté, és az iparban β -helyzetben elágazó szénláncú karbonsavak előállítására alkalmazzák. Ezek alapján a karbonilezés alaptípusait olefinek esetében az 1. ábra foglalja össze.



1. ábra Karbonilezési reakciók olefinre

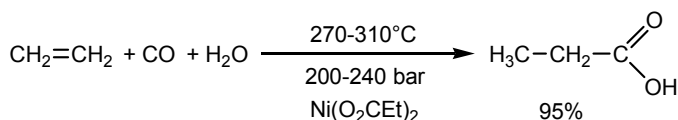
A karbonilezési reakciókat felfedezésük idején nikkkel-karbonilek ($\text{HNi(CO)}_2\text{X}$, X=halogén) jelenlétében hajtották végre, a későbbi kutatások azonban igazolták, hogy a legtöbb átmenetifém (palládium, kobalt, ródium, ruténium, mangán, irídium, platina, nikkell, ozmium, vas és a réz) alkalmas ilyen típusú átalakításokra.⁶⁻⁸

REPPE karbonilezési vizsgálataihoz eredetileg acetilént használt és eredményei alapján több ipari jelentőségű szerves intermediert sikerült gazdaságosan előállítani. Közülük kiemelkedő az acetilén nikkell katalizátor jelenlétében végzett hidroxil- és alkoxikarbonilezése⁵, amellyel ipari méretben, 100 bar nyomáson és 250°C hőmérsékleten akrilsav és akrilsavészterek állíthatók elő.⁹ Az eljárás azonban a propén katalitikus oxidációjának 1960-as felfedezésével háttérbe szorult, napjainkban egyedülként a BASF németországi telepén működik acetilén alapú üzem. Kapacitása 110000 tonna/év és katalizátorként réz(I)-jodid – NiBr_2 sót alkalmaz (2. ábra).¹⁰ A különböző acetilén-homológok nikkell katalizált



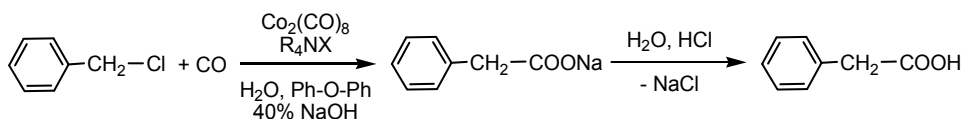
2. ábra Az akrilsav és az akrilsavszármazékok acetilén alapú előállítása

hidroxikarbonilezése minden esetben a hidrogén és a –COOH csoport C≡C kötésre történő *cis* addícióját eredményezi, tehát reakció a megfelelő 2-, vagy 3-alkil-akrilsavszármazék képződéséhez vezet. Olefinek mint olcsó nyersanyagok esetében ipari szinten azonban csak propionsav etilén alapú előállításával találkozhatunk. A BASF technológiájával évente mintegy 80000 tonna propionsavat állítanak elő 0.5 – 1% Ni-katalizátor jelenlétében (3. ábra).¹¹ Abban az esetben, ha a reakciót propionsavban végzik a termék propionsav-



3. ábra A BASF eljárása propionsav előállítására

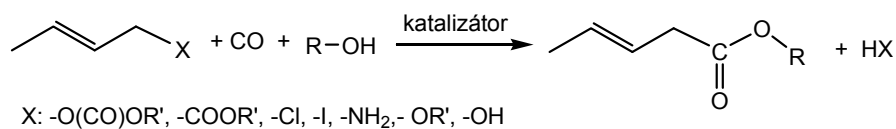
anhidrid.¹² A magasabb szénatomszámú karbonsavak előállítása a megfelelő olefinekből, az erélyesebb reakciókörülményeknek és izomerizációnak köszönhető alacsonyabb szelektivitás miatt már kevésbé versenyképes a katalitikus oxidációs eljárásokkal szemben. Például propilén esetében Ni-katalizált reakcióban a hőmérséklettől és az oldószertől függően már 50-70%-ban izobutánsav keletkezik.¹³ Fontos megjegyezni, hogy a hosszabb szénláncú karbonsavészterek előállítására számos katalitikus eljárást is kidolgoztak, azonban ezen esetekben is jelentős izomerizációval kell számolni.^{14, 15} Az acetilének és az olefinek mellett a különböző alkil-, aril-, benzil- és vinil-halogenidek karbonilezési reakcióit is sikeresen megvalósították.¹⁶⁻¹⁸ Ipari szempontból megemlítendő a benzil-klorid alapú fenilecetsav gyártás (4. ábra),¹⁹ amelynek vízzeloldható monoszulfonált-trifenil-foszfin (TPPMS)



4. ábra Fenilecetsav-gyártás

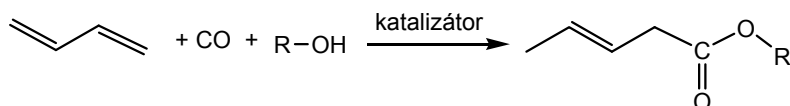
ligandumokkal módosított változatát is kidolgozták.²⁰ A palládium- és kobalt-katalizált karbonilezési reakciók a műanyagipar számára fontos intermedierek, a C₆-monomerek előállítása területén is fontos szerephez juthatnak. Noha a különböző β,γ-telítetlen karbonsavak és származékaik előállíthatók allil-típusú karbonátok,²¹ észterek,²² halogenidek,^{23, 24} aminok,²⁵ éterek²⁶ és alkoholok²⁷ felhasználásával, a reakciókban sztöchiometrikus mennyiségében keletkező melléktermékek csökkentik az

atomhatékonyságot, és különösen allil-halogenidek esetében környezetkárosítóak (5. ábra).



5. ábra Telítetlen karbonsavszármazékok előállítása allil-típusú vegyületekből

Ezeknek a hátrányoknak a kiküszöbölésére nyújthat alternatív megoldást a C=C kötést tartalmazó karbonsavszármazékok 1,3-diéneken alapuló katalitikus szintézise. Az alkil-pentenoátok 1,3-butadién alapú előállítása (6. ábra), a múlt század második felében nemcsak a kutatólaboratóriumokban, hanem az ipari megvalósíthatóság szempontjából is előtérbe került.

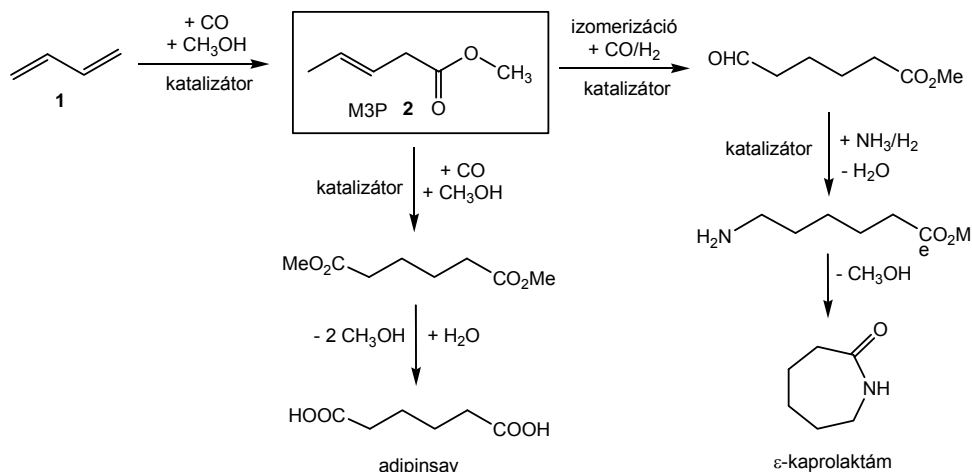


6. ábra Telítetlen karbonsavszármazékok előállítása 1,3-butadiénből

Az 1,3-butadién első karbonilezése szintén REPPE nevéhez köthető. Az 1940-es évek elején $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ katalizátor segítségével a vinil-ciklohexén karbonilezett származékait állította elő.⁵ A DuPont kutatói az eljárást továbbfejlesztették, kiterjesztették különböző butadién-származékokra és 1951-ben szabadalmaztatták.²⁸ TSUJI és munkatársai 96% szelektivitással elsőként szintetizáltak butadién alapon etil-3-pentenoátot palládium(II)-klorid katalizátor segítségével, azonban a 30% körüli konverziós értéken csak a 3,8-nonadiénsav észter képződéséhez vezető PdI_2 adagolással tudtak javítani.^{29, 30} A halogénmentes, így környezetbarátabb palládium-acetát/trifenil-foszfín és palládium-acetát/nitrogén-heterociklus rendszereket konjugált diénekre először KNIFTON tanulmányozta és 80%-nál magasabb konverzával állított elő penténsav- és nonadiénsav-észtereket.³¹ Akil-alkenoátok előállítására különböző egyfogú (trialkil, tricikloalkil, alkenil stb.) és kétfogú (DPPE, DPPP, DPPB, DIOP, DPMCB stb.) foszfinligandumokkal továbbfejlesztett Pd tartalmú rendszereket pedig a DSM kutatói tanulmányozták, majd szabadalmaztatták.³²

A telítetlen karbonsavészterek közül az egyik legfontosabb a metil-3-pentenoát (továbbiakban M3P, **2**) amely a nyílonyagtásban használt adipinsav- és ϵ -kaprolaktám alapanyagául szolgálhat (7. ábra). Jelenlegi gyártási technológiájukban erősen környezetkárosító hatású nitrogén-oxidok (NO_x és N_2O) keletkeznek.³³ Butadién alapú,

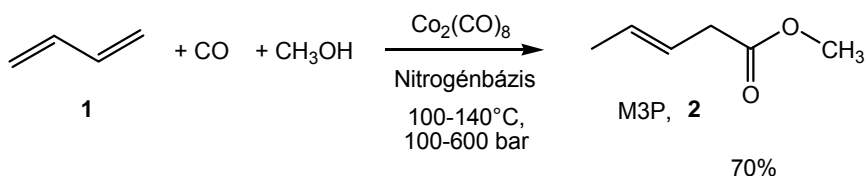
katalitikus előállítása környezetbarátabb, zöldebb alternatívát jelenthet e két fontos monomer előállításában. A következő fejezetben az 1,3-butadién (1) hidrometoxikarbonilezési reakcióját és feltételezett mechanizmusait ismertetem.



7. ábra Az adipinsav és az ε-kaprolaktám 1,3-butadién alapú szintézise

1.2 Az 1,3-butadién hidrometoxikarbonilezési reakciója és feltételezett mechanizmusai

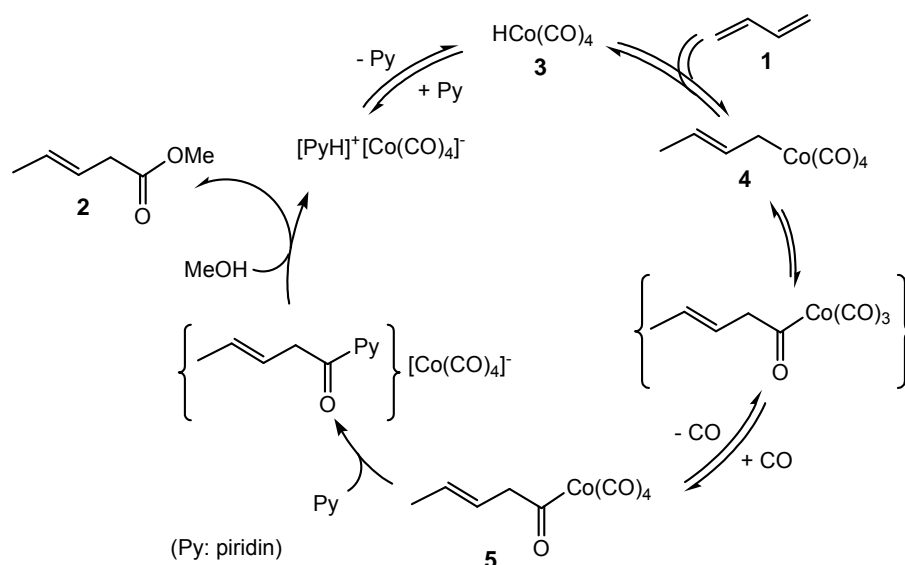
Az 1,3-butadién (1) kobalt-katalizált hidrometoxikarbonilezési reakciójának megvalósítása MATSUDA nevéhez köthető, aki 1973-ban, elsőként állított elő metil-3-pentenoátot (M3P, 2) Co₂(CO)₈ és különböző nitrogénbázisok (piridin, kollidin, lutidinek, pikolinek, trietil-amin stb.) segítségével (8. ábra).³⁴ Kísérletei során melléktermékeként metil-2-pentenoátot (M2P), metil-pentanoátot (MP), 4-vinil-1-ciklohexént és azonosítatlan butadién kopolimereket kapott. Vizsgálatai kimutatták, hogy a nyomás növelésével mind a konverzió mind a szelektivitás jelentősen növelhető, azonban a hőmérséklet konverzióra gyakorolt hatása elenyésző. Bázisok tekintetében hasonlóan a propilén metoxikarbonilezéséhez,³⁵ a piridin mellett γ-pikolinnal érhető el 85%-nál magasabb konverzió. Noha szén-monoxid helyett hidrogéntartalmú (CO:H₂ = 4:1) gázelegyekkel ez az érték kismértékben növelhető, a szelektivitás az izomerizáció növekedése (M2P) és egyéb melléktermékek (MP) képződése miatt jelentősen csökken.



8. ábra A metil-3-pentenoát (M3P, 2) butadién alapú előállítása

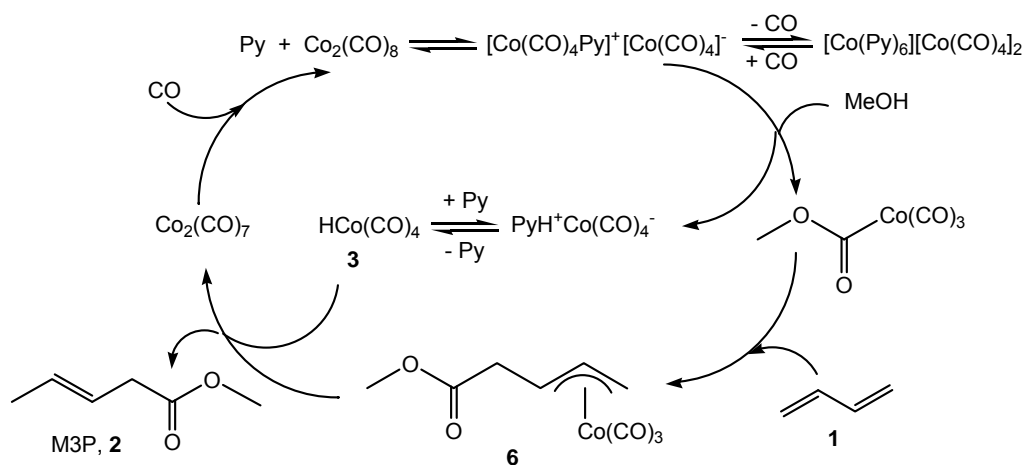
Az akadémiai kutatással párhuzamosan, a japán kutatókkal azonos katalizátorrendszerre építve, adipinsavgyártásra a BASF dolgozott ki kétlépcsős eljárást, amely főként butadiént tartalmazó C₄ keveréket használ alapanyagként. Az első lépésben 120-140°C és 300-1000 bar nyomáson 90-95% termeléssel előállítják a metil-3-pentenoátot (**2**), majd ezt a második karbonilezési reakcióban, alacsonyabb (150-170°C) hőmérsékleten és nyomáson (150-200 bar), dimetil-adipáttá alakítják.³⁶⁻³⁹ Noha az észter hidrolízisével az adipinsav átlagosan 70% kitermeléssel nyerhető, az eljárás ipari méretű bevezetéséről nem közöltek információkat.⁴⁰ Fontos megjegyezni, hogy a japán Mitsubishi kutatói a piridin mellett más nitrogénbázisok (piridin/izokinolin) keverékét tartalmazó rendszerekkel is komoly eredményeket értek el, továbbá egy ásványi savas extrakciós lépés közbeiktatásával a rendszerben lévő kobalt 99.9%-át sikeresen újrahasznosították.⁴¹ Az 1990-es években a kobalt mellett a palládiumot alkalmazó technológiák vizsgálata mind a DSM,³² DuPont,⁴² Shell⁴³ és Rhône/Poluenc⁴⁴ részéről is előtérbe került. Az intenzív ipari kutatások, fejlesztések és ígéretes eredmények ellenére a reakció pontos mechanizmusáról csak csekély számú irodalom áll rendelkezésre. Lefolyásának részleteire többen tettek javaslatot, azonban az egyes intermedierek reakciókörülmények közötti azonosítása nem történt meg.

A reakció első javasolt mechanizmusa FORSTER feltételezése szerint az olefinek kobalt/piridin katalizált alkoxikarbonilezésén alapul (9. ábra).⁶ Eszerint a katalitikus ciklus első lépéseként a butadién (**1**) és a HCo(CO)₄ (**3**) reakciójából kialakul egy alkenil-kobalt-tetrakarbonil (**4**) intermediér, amely egy szén-monoxid inzerciót követően – egy



9. ábra A butadién alkoxikarbonilezési reakciójának mechanizmusa FORSTER javaslata alapján

koordinatíve telítetlen $\{H_3CCHCHCH_2COCo(CO)_3\}$ köztiterméken keresztül – szén-monoxid felvétellel átalakul acil-kobalt-tertakarbonillá (**5**). Továbbiakban a piridin nukleofil támadása révén hasítja az **5** intermedier szén-kobalt kötését, amely egy metanollal készségesen reagáló N-acilpiridinium tetrakarbonil-kobaltát kialakulását eredményezi. A nitrogénbázisok, esetünkben a piridin (Py) szerepét IMYANITOV is megerősítette.⁴⁵ A reaktív intermedier metanolízisének eredményeképpen kialakul a M3P (**2**) és regenerálódik a katalitikus ciklus aktív komponense **3**. Megjegyzendő, hogy a bázis által elősegített metanolízist mintegy 400-szor gyorsabbnak találták a metil-alkohollal végbemenő reakciónál. MILSTEIN és munkatársai a kobalt/piridin rendszer működésére alternatív mechanizmust javasoltak (10. ábra).⁴⁶ A katalitikus ciklusban a M3P két körfolyamat eredményeképpen keletkezik. Kezdeti lépésben a $Co_2(CO)_8$ piridinnel (Py) lejátszódó bázisreakciójából szén-monoxid jelenlétében

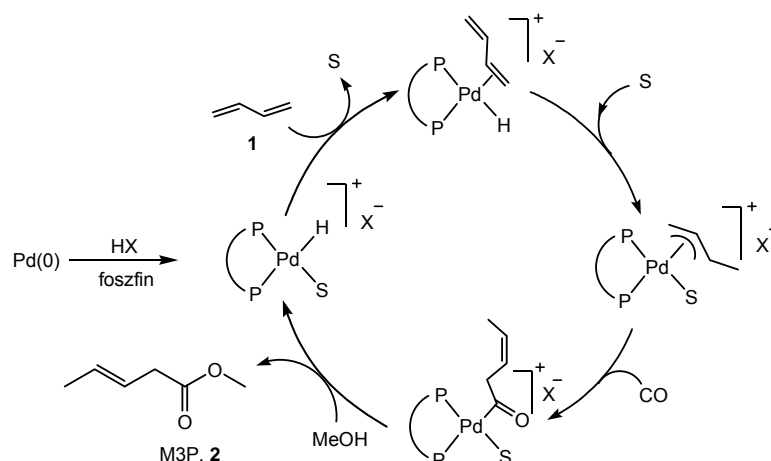


10. ábra A butadién alkokikarbonilezési reakciójának mechanizmusa MILSTEIN javaslatára alapján

keletkező $[Co(CO)_4Py]^+[Co(CO)_4]^-$ kialakulását feltételezik. Ez a só típusú kobalt speciesz és a metil-alkohol reakciójából a koordinatíve telítetlen $\{H_3COCOCOC(CO)_3\}$ intermedier keletkezik és a $[PyH]^+[Co(CO)_4]^-$ képződésén keresztül a $HCo(CO)_4$ (**3**) kialakulásához vezet. A $\{H_3COCOCOC(CO)_3\}$ a következő lépésben butadién felvétellel egy allil típusú, észter csoportot tartalmazó $(\eta^3-CH_2CHCHCH_2COOMe)Co(CO)_3$ (**6**) vegyületté alakul. A $HCo(CO)_4$ (**3**) és **6** reakciójának eredményeképpen M3P (**2**) kilép a ciklusból, a keletkező – szintén telítetlen – $\{Co_2(CO)_7\}$ pedig a katalitikus ciklust bezárva szén-monoxid felvétellel dikobalt-oktakarbonillá alakul. Noha a $\{H_3COCOCOC(CO)_3\}$ molekula trifenil-foszfínnal stabilizált változatát $(H_3COCOCOC(PPh_3)(CO)_3)$ sikerült izolálni és kristályszerkezetét

meghatározni, a 10. ábrán bemutatott mechanizmus intermedierjeinek azonosítása nem történt meg.

A kobalttartalmú rendszerek mellett megemlítendő BELLER és munkatársainak a Pd katalizált reakció katalitikus és mechanisztikus tanulmányozása.⁴⁷ Palládium-acetát-prekurzor és különböző foszfinligandumok (DPPE, DPPB stb.) felhasználásával ~70% konverzióval és figyelemreméltó, 97-99%-os szelektivitással sikerült a butadiénből metil-3-pentenoátot (**2**) előállítani. A Pd aktiváláshoz különböző szerves savakat (ecetsav, benzoesav és benzoesavszármazékok) alkalmaztak, melyek oxidatív addíciója révén kialakul a katalizátor aktív formája, a palládium-hidrid komplex, amely a butadién koordinációjával a megfelelő allil-palládium intermedier ($[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Pd}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{S})]^+[\text{X}]^-$) képződéséhez vezet. A szén-monoxid beékelődését követően a metil-alkohol az acil-komplexszel reagál, melynek eredményeképpen a **2** termék kilép a katalitikus ciklusból (11. ábra).



11. ábra A Pd katalizált metoxikarbonilezés javasolt mechanizmusa.

1.3 Célkitűzések

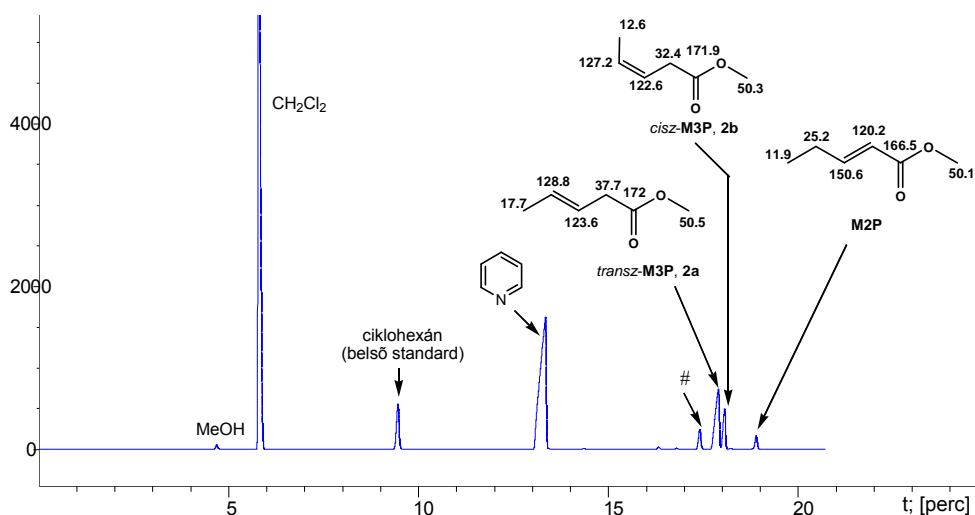
Az 1,3-butadién kobalt-katalizált hidrometoxikarbonilezése egy új, zöldebb szintézisutat nyithat a nyílgyártás szempontjából két fontos monomer, az ϵ -kaprolaktám és az adipinsav gyártásában. A dikobalt-oktakarbonil különböző nitrogéntartalmú heterociklusok jelenlétében az átalakítás hatékony katalizátora lehet. Noha az irodalomban több feltételezett mechanizmust is közöltek, a katalitikus ciklus intermedierjeinek reakciókörülmények közötti azonosítása és vizsgálata ezidáig nem történt meg. Doktori kutatásaim során célul tűztem ki a katalitikus reakció megismerését, különös tekintettel annak mechanizmusára, amelynek

felderítéséhez *in situ* IR és NMR spektroszkópiát használtam. A mechanizmus pontosabb ismeretében lehetőség nyílik olyan katalizátorrendszerek fejlesztésére, melyekkel a metil-3-pentenoát (**2**) hatékonyabban és gazdaságosabban állítható elő.

1.4 A butadién kobalt katalizált metoxikarbonilezési reakciójának vizsgálata

A részletes mechanisztikus vizsgálat előtt azonosítottam a katalitikus reakció lehetséges termékeit és tanulmányoztam a különböző reakciókörülmények változásának hatását a metil-3-pentenoát (**2**) képződésére. Ezek a vizsgálatok a kobalt-karbonil katalizátor kezdeti koncentrációjának, a piridin/metanol és a metanol/butadién arányának, az alkalmazott szén-monoxid nyomásnak és a bázisként jelenlévő N-tartalmú heterociklusnak a termékképződésre gyakorolt hatására terjedtek ki.

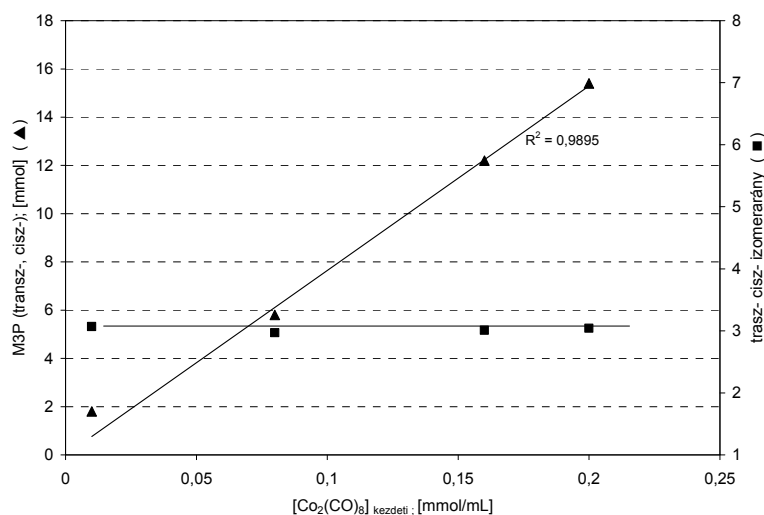
A reakciókörülmények változtatása előtt azonosítottam a katalitikus reakcióban keletkező termékeket. Ehhez 98 mmol metil-alkohol 98 mmol piridin és 75 mmol butadién, 1.6 mmol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 100 bar CO nyomáson, 140°C-on vezetett 15 órás reakciójának termékét desztillációval kobaltmentesítettem, majd GC-FID, GC-MS és NMR spektroszkópia segítségével meghatároztam az elegyben található komponensek szerkezetét és mennyiségét. Az analízis során kiderült, hogy a keletkezett termékek között a metil-3-pentenoátnak (**2**) mind a *transz*- (**2a**), mind a *cisz*- (**2b**) izomerje és a metil-2-pentenoát (M2P) azonosítható (12. ábra). A reakció végtermékeként 9.3 mmol *transz*-M3P, 3.14 mmol *cisz*-M2P, 1.20 mmol M2P



12. ábra A reakcióelegy GC-FID kromatogramja és az azonosított M3P izomerek $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR eltolódási értékei, #: a desztillálás során keletkezett vinil-ciklohexén

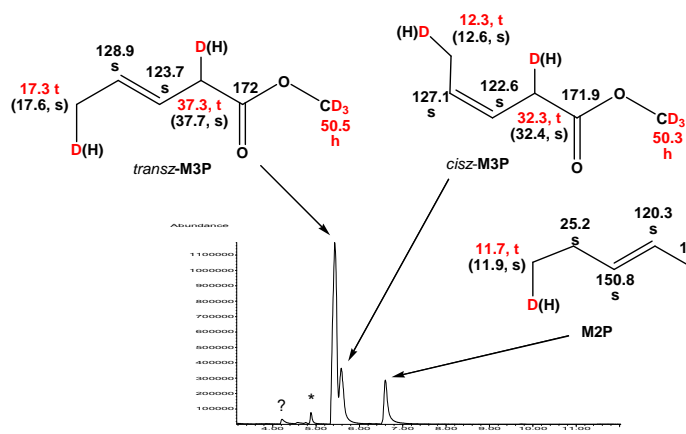
keletkezett, amelyeket gázkromatográfiával, ciklohexán belső standard segítségével határoztam meg. A konverzió butadiénre számítva 18.1% volt.

A $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ kezdeti koncentrációjának hatását 98.8 mmol metil-alkoholt, 98.9 mmol piridint, és 98.0 mmol butadiént tartalmazó reakcióeleggyel, 100 bar CO nyomáson, 140°C hőmérsékleten 15 órás reakcióidőt alkalmazva vizsgáltam. Megállapítható, hogy a fenti paraméterek mellett, 0.01 – 0.2 mmol/mL dikobalt-oktakarbonil koncentrációtartományban a M3P (**2**) képződésének mennyisége a $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ kezdeti koncentrációértékével egyenszen arányos (13. ábra), tehát a termékképződés a katalizátor mennyiségétől első rend szerint függ. A különböző katalizátorkoncentrációknál mért *transz*- és *cisz*- termékek aránya 3.02 ± 0.04 (13. ábra), azaz az izomerizáció a katalizátor mennyiségétől független, feltehetően a katalitikus cikluson kívüli, másodlagos reakciók eredménye.



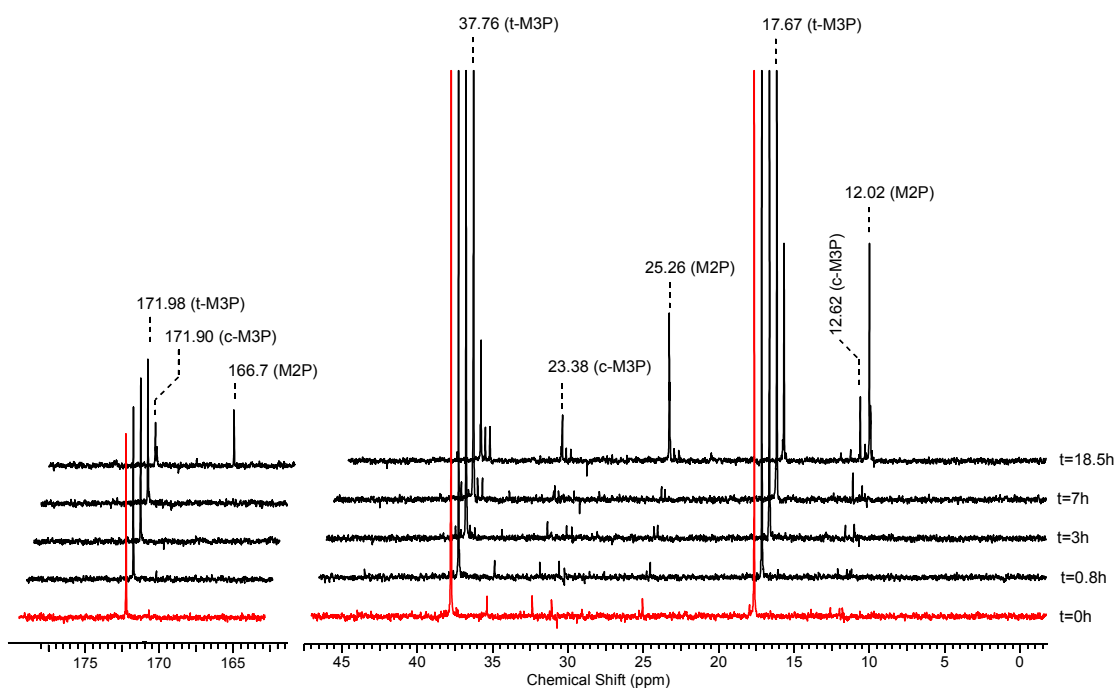
13. ábra A $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]_{\text{kezdeti}}$ hatása a M3P keletkezésére

A különböző izomerek eredetének meghatározásához 27 mmol butadiénnel 3.7 mL (45.7 mmol) piridinben, 1.3 mL (32 mmol) d₄-metil-alkohollal 100 bar CO nyomáson és 140°C hőmérsékleten 0.64 mmol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ katalizátorral elvégeztem a katalitikus reakciót. A termékelegy GC-FID és GC-MS analízise alapján megállapítható, hogy a reakcióban az elvárásoknak megfelelően három anyag keletkezett, melyek rendre *trans*-M3P, *cisz*-M3P és M2P (14. ábra, az azonosított komponensek $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{C-NMR}$ eltolódásai jelölve). A reakcióelegy NMR felvétele igazolja, hogy a a $-\text{CD}_3$ csoport megjelenése mellett deutérium (**D**) a termék 5-ös szénatomjára is beépült, továbbá tapasztaltam, hogy a deutérium (**D**) megjelenik mind a *cisz*-, mind a *transz*-M3P izomer 2-es szénatomján is (3. melléklet). A 14. ábrán mindkét izotópot tartalmazó csoportok eltolódását feltüntettem.



14. ábra A reakcióelegy TIC felvétele. *: a desztillálás során keletkezett vinil-ciklohexén

Fontos megjegyezni, hogy a karbonilezés során csak olyan szerkezetű termékek keletkeztek, melyeken az észter csoport a szénlánc végén alakult ki. A M2P kialakulásának és a deutérium 2-es szénatomra történő beépülésének lehetőségeként $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR segítségével megvizsgáltam a *transz*-M3P izomerizációját d_4 -metanolban $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /piridin és csak piridin jelenlétében. A kísérlet azt mutatta, hogy az izomerizáció metanolban piridin hatására, Co katalizátor nélkül is lejátszódik, a *cisz*-M3P és az M2P már egy óra után is megfigyelhető. Eszerint a katalitikus reakcióban képződő izomerek nem a kobalt-karbonil, hanem a piridin hatására alakulnak ki (15. ábra). Ez összhangban van a 13. ábrán bemutatott



15. ábra A *transz*-M3P izomerizációjának $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektroszkópiás vizsgálata

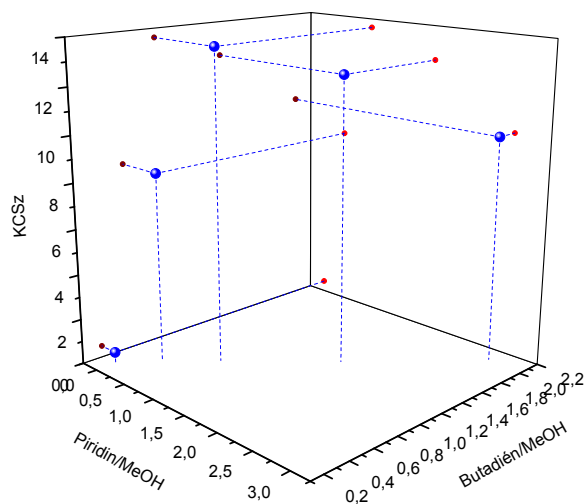
eredménnyel is, miszerint az izomerarány független a katalizátor-koncentrációtól. Megjegyzendő, hogy a CH₃O– csoporton deutérium (**D**) beépülést nem tapasztaltam. Ellenőrizve metil-alkoholban, kobalt és piridin nélkül, csak magában a saválló acél reaktorban az izomerizáció nem tapasztalható. Ismeretes, hogy a különböző kumulált diének és az α -, β ill. α -, γ - telítetlen éterek és észterek bázis jelenlétében a molekula RO– és RO(C=O)– csoportjának I és K effektusától függően különböző mértékben izomerizálódhatnak.^{48, 49} Feltételezés szerint a piridin, mint bázis hatására a 3-pentenoátok allil-helyzetű protonja leszakadhat és a keletkező karbanion már izomerizálódhat. Az átalakulás pontos mechanizmusának megértéséhez azonban további vizsgálatok szükségesek.

A piridin (Py) és a metil-alkohol ill. a metil-alkohol és a butadién arányának a termékképződésre gyakorolt hatását, a 13. ábra alapján 0.22 mmol/mL Co₂(CO)₈ koncentrációértéknél, 75 mmol butadiénnel, 160 bar kezdeti CO nyomás, 140°C-on vizsgáltam (1. táblázat). A kapott katalitikus ciklusszám (KCSz)* értékek, mind a piridin/MeOH, mind a butadién/MeOH arány függvényében, állandó butadién/Co=15.7±0.5 arány mellett maximumot mutatnak (16. ábra).

1. táblázat A piridin/MeOH és a butadién/MeOH hatása a M3P képződésére

Kísérlet	1	2	3	4	5
Jellemzők					
Co ₂ (CO) ₈ , [mmol]	2.32	2.32	2.32	2.32	2.32
Butadién (1), [mmol]	75	73	75	73	74
MeOH, [mmol]	37.1	55.6	98.8	148.3	247.2
Piridin (Py), [mmol]	105.1	95.7	74.1	49.4	0
Piridin/MeOH	2.83	1.72	0.75	0.33	0
Butadién (1)/Co	16.16	15.73	16.16	15.73	15.9
Piridin/Co	22.65	20.62	15.99	10.66	0
Butadién (1)/MeOH	2.02	1.31	0.76	0.49	0.30
M3P, [mmol]	22.9	28.9	31.4	19.4	1.17
KCSz	9.9	12.5	13.6	8.4	0.5

* KCSz: Katalitikus Ciklusszám (angolul TON: Turnover Number); KCSz = mol termék / mol katalizátor

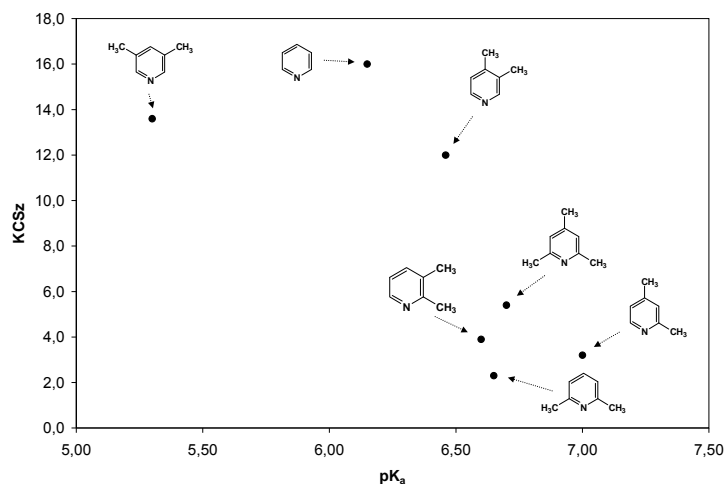


16. ábra A Py/MeOH és a butadién (1)/MeOH arány hatása a katalitikus ciklusszáma

A kapott eredmények alapján a maximális termelést kb. $n_{\text{piridin}}/n_{\text{metanol}} = 0.7$ és $n_{\text{butadién}}/n_{\text{metanol}} = 0.8$ értékekkel érhető el, továbbá bebizonyosodott, hogy a M3P (2) keletkezéséhez a piridin nem szükséges komponens, de jelenléte egy bizonyos piridin/metanol arányig növeli a képződött termékek mennyiségét. A rendszer optimumának, azaz a felület maximumpontjának meghatározásához további kinetikai vizsgálatok szükségesek.

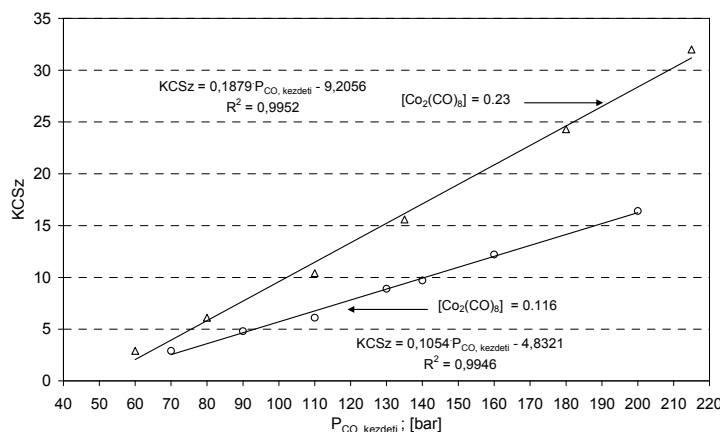
MATSUDA közleményében a különböző pikolinokkal és trietil-aminnal végzett összehasonlító kísérleteiben a piridint és a γ -pikolint találta a leghatékonyabb nitrogénbázisnak.³⁴ Noha a piridin olcsó és könnyen hozzáférhető, a katalízis szempontjából megvizsgáltam egy trialkil és különböző dialkil-szubsztituált piridinszármazékok (különböző lutidinek és kollidin) gyorsító hatását is. A legmagasabb KCSz értéket, 160 bar kezdeti CO nyomás, 140°C reakcióhőmérséklet, 75 mmol butadién és 98 mmol metanol mellett – MATSUDA eredményeivel egyezően – ebben az esetben is a piridin felhasználásával kaptam. A bázisok mennyisége minden esetben 51 ± 2 mmol volt. Fontos megjegyezni, hogy bázis jelenléte nélkül a KCSz érték 0.5-nek adódott. A bázisok pK_a függvényében ábrázolt KCSz értékeket a 17. ábrán mutatom be. A kísérletsorozat egyértelműen bizonyítja, hogy a nitrogénhez képest *orto* helyzetben +I effektussal rendelkező metilcsoportot tartalmazó, így magasabb bázicitású heterociklusok gyorsító hatása messze elmarad a *meta* és/vagy *para* szubsztituált komponensekétől. Ennek sztérikus és/vagy elektronikus okai lehetnek, azonban a nitrogénbázisok szerepét a mechanisztikus vizsgálatok nélkül nem lehet egyértelműen értelmezni.

A szén-monoxid nyomásának a hatását 0.116 mmol/mL és 0.23 mmol/mL $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ kezdeti koncentráció értékeknél vizsgáltam, 55.6 mmol piridin, 95.7 mmol metil-alkohol és



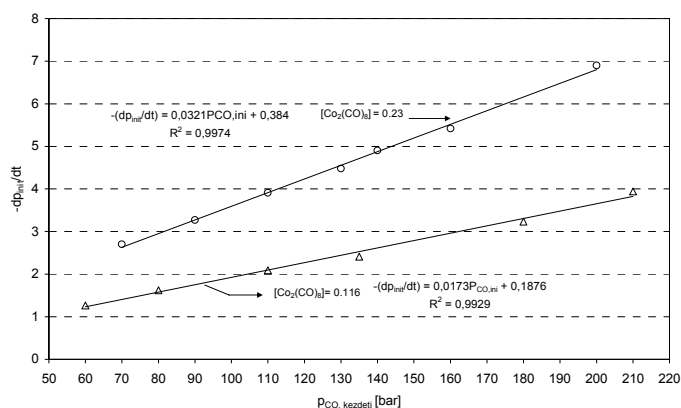
17. ábra A reakció KCSz értékei különböző N-tartalmú heterociklusok alkalmazása esetén

98 mmol butadién jelenlétében, 140°C hőmérsékleten. A reakcióidőt szintén 15 órának választottam. Mindkét reakciósorozat eredményeképp a KCSz értékek függése a kezdeti CO nyomáshoz viszonyítva elsőrendűnek adódott (18. ábra) és a két illesztett egyenes meredekségének $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]_{0.23}=0.188$; $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]_{0.116}=0.105$ aránya (1.79) jól közelíti a koncentrációk arányát (1.98). Ezek alapján megállapítható, hogy a termékképződés a fenti



18. ábra $P_{\text{CO, kezdeti}}$ hatása a M3P (2) képződésére

arányoknál a kezdeti szén-monoxid nyomásától első rend szerint függ. A szén-monoxid fogyás rendűségét a 19. ábra is alátámasztja, miszerint a kezdeti $-dp_{\text{kezdeti}}/dt$ egyenes arányban van a reakció kezdeti nyomásértékével. A vizsgálat során ebben a nyomás-tartományban maximumérték nem mutat ható ki, ami jellemző az olefin hidroformilezés ismert szén-monoxid nyomásfüggésre.⁵⁰

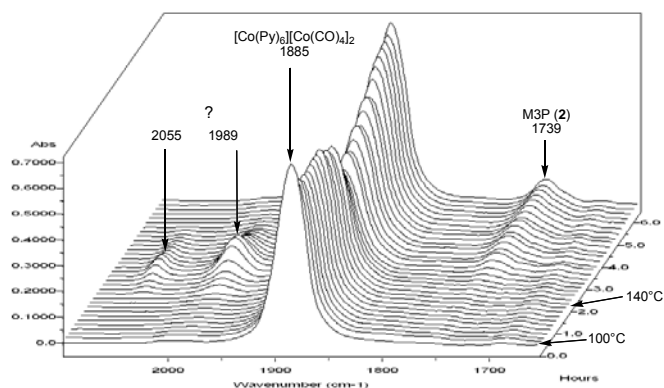


19. ábra A reakció kezdetén mért szén-monoxid nyomásesés különböző induló P_{CO} értékeknél

A termékek azonosítása és a reakciókörülmények változásának a reakció kimenetelére gyakorolt hatásának vizsgálata alapján összefoglalva elmondható, hogy a termékképződés egyenes arányban van a katalizátor koncentrációjával és a kezdeti szén-monoxid nyomással. Utóbbi arra enged következtetni, hogy a reakciómechanizmus nem tartalmaz olyan CO disszociációval járó lépést, amely a reakciós során sebességmeghatározó lehet. A termék izomerizációja a katalizátor koncentrációjától független és kobaltmentes piridin-metanol elegyben is végbemegy. A vizsgált N-tartalmú heterociklusok között a piridin leghatékonyabb, amelyhez képest nitrogénhez *orto*- helyzetben elektronküldő szubsztituenseket tartalmazó heterociklusok gyorsító hatása kisebb.

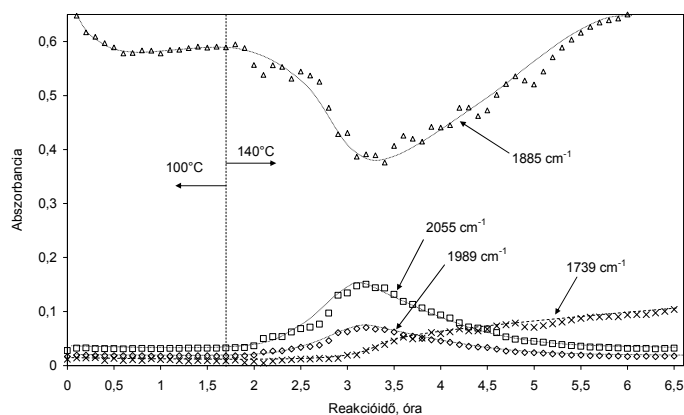
1.5 Mechanizmusvizsgálat *in situ* IR és NMR spektroszkópiával

A reakció mechanizmusának felderítését a dikobalt-oktakarbonil (11.3 mmol), metanol (39.5 mmol), piridin (Py, 680 mmol) és 1,3-butadién (**1**, 28.5 mmol) reakciójának *in situ* IR spektroszkópiás vizsgálatával kezdtem (20. ábra). A reakció kezdetén 75 bar szén-



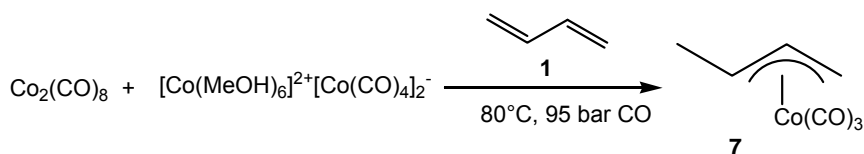
20. ábra A butadién hidrometoxikarbonilezése $Co_2(CO)_8/Py$ katalizátorrendszerrel

monoxid nyomáson és 100°C hőmérsékleten a rendszerben csak a $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ és a piridin reakciójából pillanatszerűen keletkező $[\text{Co}(\text{Py})_6]^{2+}[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ szerkezetű kobalt komponens észlelhető (1885 cm^{-1} , 20. ábra első spektrum).⁵¹ A reakció hőmérsékletét fokozatosan 140°C-ra emelve a $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ anion koncentrációjának csökkenésével 1989 és 2055 cm^{-1} hullámszámnál ismeretlen komponens(ek) megjelenése mellett megfigyelhető a M3P (2, 1739 cm^{-1})³⁴ képződése. Az egyes komponensek reakcióprofiljai alapján (21. ábra) megállapítható



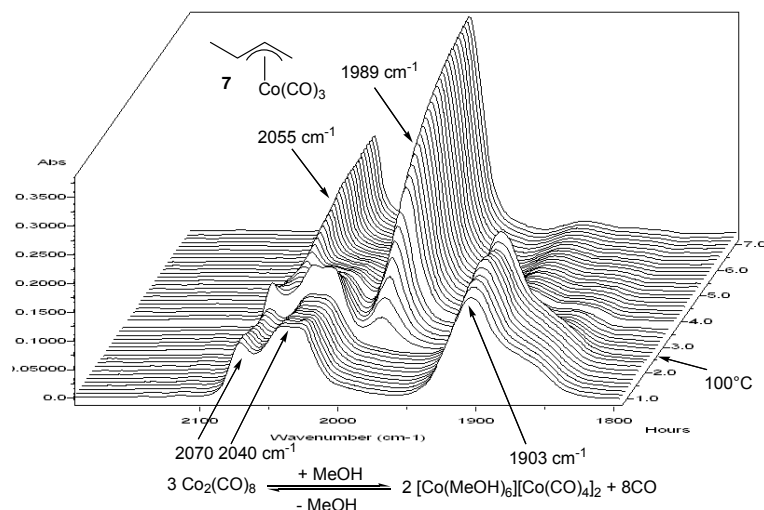
21. ábra Az egyes komponensek reakcióprofilja

hogy az 1989 és 2055 cm^{-1} IR sávok egy anyaghoz tartoznak, ennek képződése a $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ koncentrációjának csökkenésével egyidejű, és a termék kialakulásával párhuzamosan eltűnik a reakcióelegyből, tehát feltételezhetően intermedier. MIRBACH és munkatársai megfigyelték, hogy a dikobalt-oktakarbonil metil-alkoholban, szén-monoxid jelenlétében diszproporcionálódik, egy $\text{Co}_2(\text{CO})_8/[\text{Co}(\text{MeOH})_6]^{2+}[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ egyensúlyi elegyet hoz létre, melynek reakciója butadiénnel a metil-allil-kobalt-trikarbonil, $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_3$ (7) kialakulásához vezet (22. ábra).⁵²



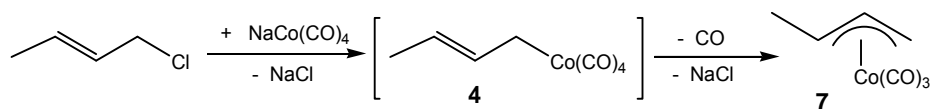
22. ábra 7 kialakulása MIRBACH szerint

Megállapítható, hogy 75 bar CO nyomáson a közleménynek megfelelően 11.4 mmol dikobalt-oktakarbonilból és 1.25 mol metil-alkoholból, szobahőmérsékleten kialakult egyensúlyi elegyben 26 mmol butadién jelenlétében mind a $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (2040 és 2070 cm^{-1}), mind pedig a $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ anion (1989 cm^{-1}) jól detektálható (23. ábra első spektrum) és a rendszer össze-



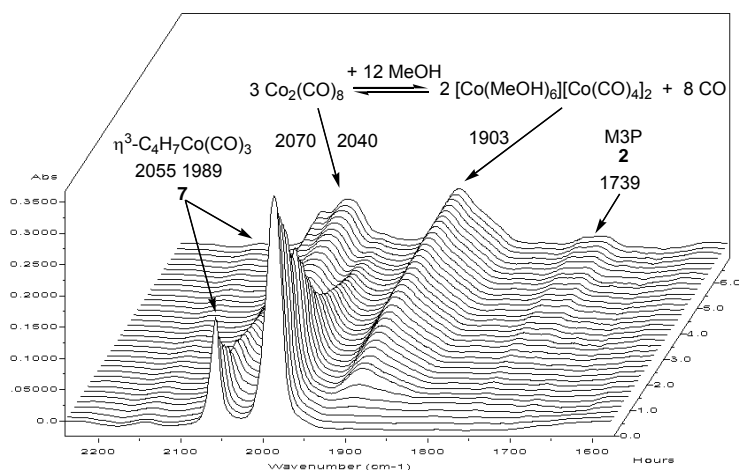
23. ábra A feltételezett η^3 -C₄H₇Co(CO)₃ (**7**) komplex képződése

tétele állandónak mondható. A reakcióelegy hőmérsékletét 100°C-ra emelve, a MIRBACH által javasolt **7** vegyülethez rendelhető hullámszámoknál (1989 és 2055 cm⁻¹) két új sáv jelenik meg, amelyek egybeesnek a 20. ábrán bemutatott kísérletben észlelt [Co(CO)₄]⁻ anionból keletkező vegyülethez rendelt IR sávokkal. A feltételezett intermedier szerkezetének pontosabb azonosítása érdekében NaCo(CO)₄ és krotil-klorid reakciójából előállítottam a η^3 -C₄H₇Co(CO)₃ (**7**) komplexet (24. ábra)⁵³ és meghatároztam a spektroszkópai jellemőit (lásd



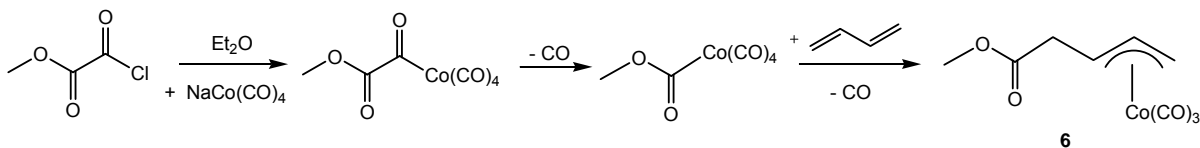
24. ábra Az η^3 -C₄H₇Co(CO)₃ (**7**) előállítása

kísérleti rész). Az előállított komplex (18.08 mmol) reakciókészségének vizsgálata során kiderült, hogy metanolos (55 mL, 1.36 mol) oldatából 140°C hőmérsékleten és 75 bar CO nyomáson a Co₂(CO)₈/[Co(MeOH)₆]²⁺[Co(CO)₄]⁻₂ egyensúlyi elegy keletkezésével párhuzamosan M3P (**2**) keletkezik (21. oldal 25. ábra). A reakciót 50 mL (618 mmol) piridin és 0.9 mL (22.2 mmol) metanol elegyben 11.1 mmol allil komplexszel megismételve szintén M3P (**2**) képződik, azonban az átalakulás sebessége négyszerese a metil-alkoholban mért értékhez képest, tehát a piridin gyorsító hatása a **7** és a **2** kialakulása közötti lépéseknél érvényesül. Megjegyzendő, hogy utóbbi esetben a [Co(Py)₆]²⁺[Co(CO)₄]⁻₂ ionpár jön létre, amelyet az anion alacsonyabb (1885 cm⁻¹) hullámszámnál jelentkező sávja igazolt. A mechanizmus π -allil-intermedierrel kapcsolatos részleteinek felderítésénél mindenképpen figyelembe kell venni a



25. ábra Az $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Co(CO)}_3$ (**7**) átalakulása metil-alkoholban

MILSTEIN által javasolt ($\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{COOMe}$)Co(CO)₃ (**6**) komplex jelenlétének lehetőségét is.⁵⁴ Tekintettel arra, hogy erre a vegyületre vonatkozó spektroszkópai adatokat nem publikáltak, a 26. ábrán bemutatott úton, metil-klorooxo-acetát és NaCo(CO)₄ reakciójából kialakuló komplex dekarbonileződése során keletkező metil-kobalt-tetrakarbonil-oxoacetát és butadién addíciójával előállítottam a **6** vegyületet, majd IR és NMR spektroszkópia segítségével igazoltam a szerkezetét (lásd kísérleti rész).^{*} Az összehasonlítás



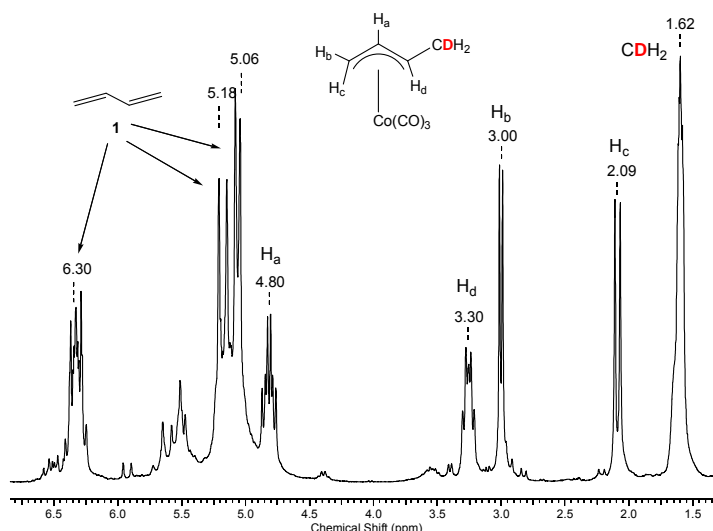
26. ábra Az $\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{COOMeCo(CO)}_3$ (**6**) előállítása

alkalmával egyértelműen kiderült, hogy a reakciók során észlelt intermedier sávjai (1988 és 2055 cm⁻¹) eltérnek az észter csoportot is tartalmazó allil-komplex sávjaitól (2067, 1999, 1751 cm⁻¹), továbbá a **6** vegyület észter csoportjához rendelt karbonil rezgés (1751 cm⁻¹) a metoxi-karbonilezés során végzett *in situ* IR méréseknél nem volt észlelhető. Ezek alapján kijelenthető, hogy a reakciókban megjelenő vegyület az $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Co(CO)}_3$ (**7**) szerkezetű π -komplex, amely mind metanolban, mind a piridin/metanol rendszerben átalakítható metil-3-pentenoáttá (**2**), továbbá – MILSTEIN javaslatával ellentétben – az ($\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{COOMe}$)Co(CO)₃ (**6**) komplex jelenlétét nem tudtam kimutatni a reakciók során.

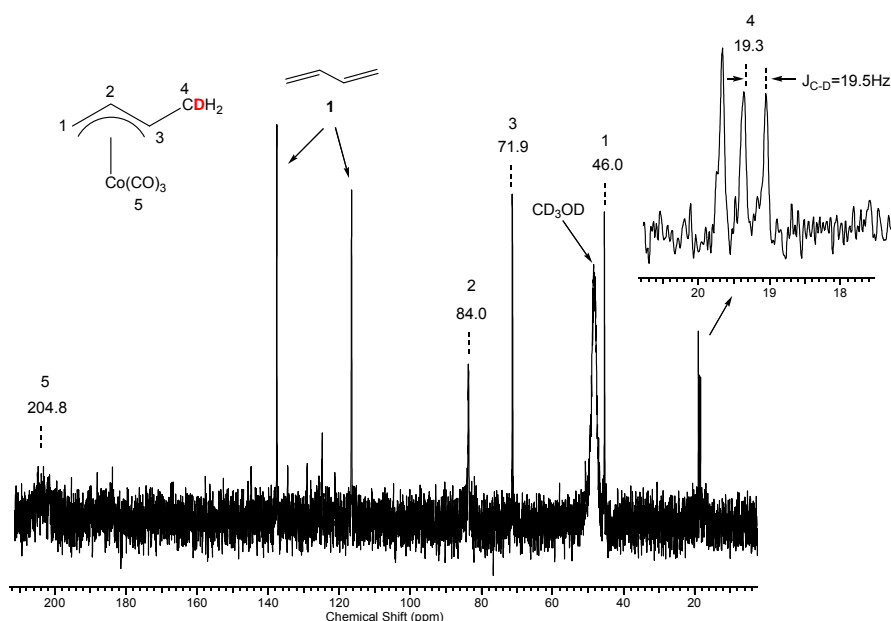
^{*} Prof. David Milstein személyes közlése alapján

Az η^3 -szerkezetű allil-kobalt-trikarbonil komplexek kialakulását és reakcióit több független kutató is tanulmányozta. PRICHARD a butadién (1) és a HCo(CO)_4 (3) addíciójának eredményeképpen egy $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{Co}$ elméleti összetételű vegyületet izolált⁵⁵, amelyről később JONASSEN bizonyította, hogy a π -allil komplex (7).^{56, 57} Később, a butadién (1) hidrogénezési mechanizmusának tanulmányozása során ORCHIN megállapította, hogy a 2-butének kialakulásának első lépése a 3 és 1 addíciója, melynek eredménye egy 2-butenil-kobalt-tertrakarbonil ($\text{H}_3\text{CCH=CHCH}_2\text{Co(CO)}_4$, 4) komplex. Noha ezt az átmeneti terméket a kutatók nem izolálták, feltételezésük szerint ennek a dekarbonileződése vezet 7 kialakulásához, melynek már mind a *syn*-, mind az *anti*-izomerjét azonosították.⁵⁸ Analóg reakcióként a HMn(CO)_5 és 1 addíciójának termékét, a 2-butenil-mangán-pentakarbonilt MCCLELLAN izolálta és szerkezetét IR és NMR segítségével határozta meg.⁵⁹ Éteres oldatának melegítésére egy CO kilépéssel 1-metil- π -allil-mangán-tetrakarbonil keletkezett, amelyet szintén szerkezetileg azonosítottak. Kobalt esetében infravörös spektroszkópia segítségével $\text{H}_3\text{CCH=CHCH}_2\text{Co(CO)}_4$, (4) jelenlétét elsőként figyelték meg, azonban tiszta terméként a gyors dekarbonileződése miatt nem tudták előállítani.⁵⁹

MIRBACH közleménye⁵² alapján nagynyomású NMR spektroszkópia segítségével azonosítottam a butadién (1) és a $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ d_4 -metil-alkoholos oldatának 50 bar CO nyomáson és 100°C-on vezetett reakciójának termékeit. A kezdetben sötétbarna oldat színe a hatórás reakcióidő alatt narancssárgára változott. Az ^1H - és a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR vizsgálat a butadién mellett csak a 7 vegyület jelenlétét mutatta ki, tehát megerősítette, hogy 6 nincs jelen, továbbá a 19.1 ppm-nél kapott triplett ($J_{\text{C-D}} = 19.5$ Hz) alapján megállapítható, hogy $-\text{CH}_3$ helyett egy deutériumot (D) tartalmazó $-\text{CH}_2\text{D}$ csoport alakult ki (27-28. ábra). A 7

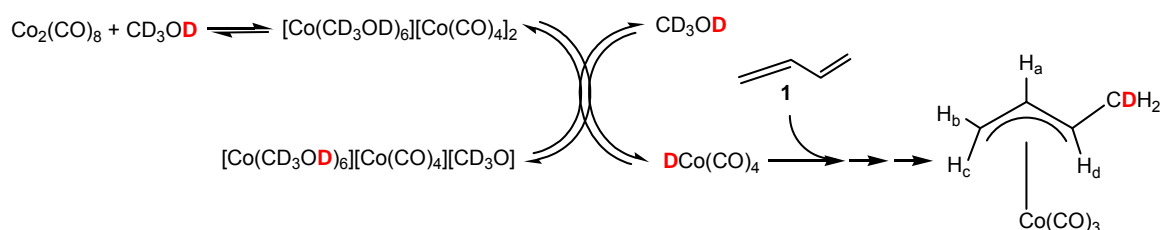


27. ábra η^3 - $\text{C}_4\text{H}_6\text{DCo(CO)}_3$ reakcióelegyének ^1H -NMR spektruma 50 bar CO nyomáson



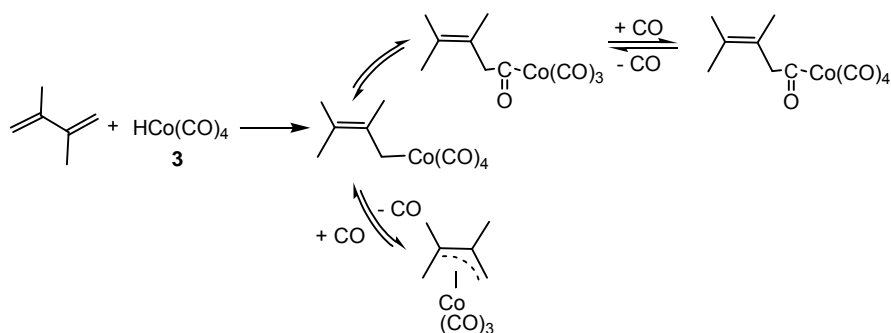
28. ábra $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_6\text{DCo(CO)}_3$ reakcióelegyének $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma 50 bar CO nyomáson

komplexbbe beépült proton tehát a metil-alkohol $-\text{OD}$ csoportjából származik, azaz a katalitikus reakció során a butadiénbe a metanol hidroxil csoportjának protonja épül be. Ennek átviteléhez egy kobalt speciesz jelenléte szükséges. A deutérium jelzés alapján a kobalt-hidrid képződése – hidrogéngáz hiányában – csak a metil-alkohol segítségével játszódhat le. A rendszerben jelenlévő komponensek sav-bázis tulajdonságait megvizsgálva, a MeOH és a $[\text{Co}(\text{MeOH})_6]^{2+}[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ egyensúlyi reakciójából keletkezhet hidrid, amely butadiénnel reagálva már 50 bar CO nyomáson kialakítja az allil-kobalt-trikarbonil (**7**) komplexet. A tapasztaltak alapján a HCo(CO)_4 (**3**) és **7** képződésére a 29. ábrán bemutatott mechanizmust javasoltuk.



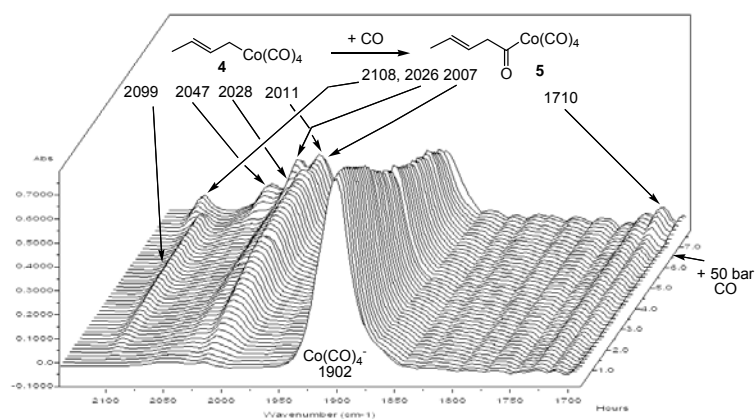
29. ábra A deutérium beépülésének javasolt mechanizmusa

A konjugált diolefinok és **3** addícióját szén-monoxid jelenlétében UNGVÁRY és MARKÓ tanulmányozta. Vizsgálataikkal 2,3-dimetil-1,3-butadién esetében karakterizálták a keletkező termékeket, azok eloszlását és képződési sebességüket.⁶⁰ Közleményükben az olefin



30. ábra Az alkil-kobalt-tetrakarbonil egyensúlyi reakciói

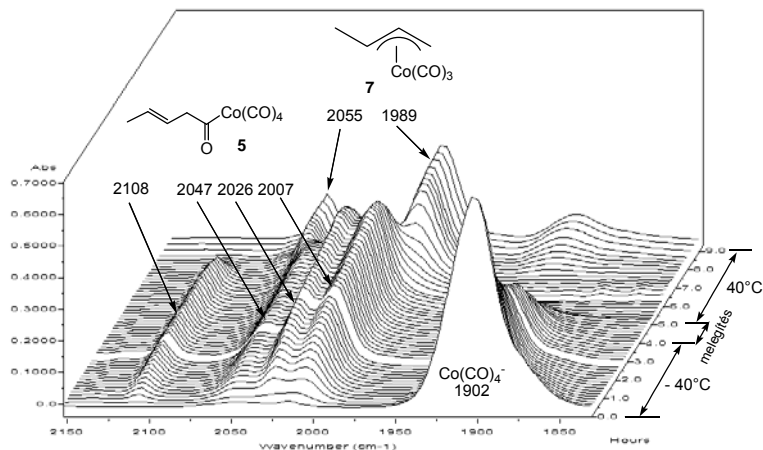
hidridaddícióját követő gyors szén-monoxid inzerciót,⁶¹ mint egyensúlyi reakciót, megerősítik konjugált szubsztrátumokra is, melynek eredményeként az acil-kobalt-karbonil komplex keletkezik (30. ábra). Rendszerünkben a **4** alkenil-komplex szén-monoxid inzerciójának bizonyítására a NaCo(CO)_4 (17.4 mmol) krotil-bromid (18.5 mmol) reakciójából -40°C hőmérsékleten, N_2 atmoszférában 55 mL metil-alkoholban előállítottuk a krotil-kobalt-tetrakarbonilt, $\text{H}_3\text{CCH=CHCH}_2\text{Co(CO)}_4$ (**4**) (31. ábra), ami 50 bar CO jelenlétében jól láthatóan azonnal átalakul $\text{H}_3\text{CCH=CHCH}_2(\text{C=O})\text{Co(CO)}_4$ (**5**) acil-komplexé. Mivel a **4** intermedierre az irodalomban spektroszkópai adatok nem álltak rendelkezésre, keletkezését 1.7 mmol NaCo(CO)_4 és 1.9 mmol $\text{H}_3\text{CCH=CHCH}_2\text{Br}$ reakciójából 3 mL térfogatú d_4 -



31. ábra Az acil-kobalt-tetrakarbonil (**5**) kialakulása krotil-kobalt-tertrakarbonilból (**4**)

metanolos oldatban NMR spektroszkópiával is igazoltuk. Tekintettel arra, hogy a regensben kb. 10% *cisz* izomer is jelen volt, így mind a *transz*- $\text{H}_3\text{CCH=CHCH}_2\text{Co(CO)}_4$ (^{13}C -NMR, -50°C , ppm, δ : 18.1 (CH_3), 20.8 (CH_2), 124.5 (CH), 137.3 (CH), 198.8, ($\text{C}\equiv\text{O}$)), mind a *cisz*- $\text{H}_3\text{CCH=CHCH}_2\text{Co(CO)}_4$ (^{13}C -NMR, -50°C , ppm, δ : 18.1 (CH_3), 25.8 (CH_2), 124.9 (CH), 136.5 (CH), 198.8, ($\text{C}\equiv\text{O}$)) komplexet jellemezni tudtuk.

A kobalt-tetrakarbonil anion (19.2 mmol) és a krotil-bromid (19.4 mmol) reakcióját a 55 mL metanolban, -40°C hőmérsékleten 70 bar CO alatt elvégezve csak az **5** képződését tapasztaljuk (32. ábra), ami az első lépésben keletkező **4** rendkívül gyors CO inzerciójával

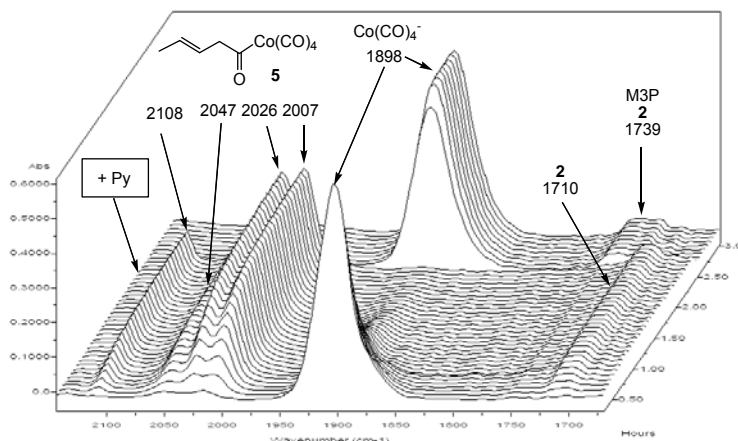


32. ábra Az acil-komplex (**5**) képződése NaCo(CO)₄ és krotil-bromid reakciójából, valamint dekarbonileződése

magyarázható. A reakcióelegyet előbb fokozatosan szobahőmérsékletre, majd 50°C-ra melegítve 2055 és 1989 cm⁻¹ hullámszámoknál két új elnyelési sáv észlelhető (32. ábra), melyek az η³-C₄H₇Co(CO)₃ (**7**) π-allil komplexhez tartoznak. Az acil-kobalt tetrakarbonil (**5**) egyértelmű azonosítása céljából a reakciót *in situ* NMR spektroszkópia segítségével is vizsgáltuk. A mérés igazolta, hogy d₄-metanol (1.5 mL) oldószerben az IR vizsgálatához hasonlóan NaCo(CO)₄ (1.61 mmol) és *transz*-H₃CCH=CHCH₂Br (0.165 mL, 1.62 mmol) reakciójából 0°C-on és 30 bar CO nyomáson 2 óra alatt kialakul **5** (¹³C-NMR, ppm, δ: 17.2 (CH₃), 66.4 (CH₂), 123.6 (CH), 130.1 (CH), 196.8, (C≡O), 227.0 (C=O)). A reakcióelegy hőmérsékletét fokozatosan 25°C-ra emelve a rendszerben az IR eredménynek megfelelően, a reverzibilis dekarbonileződést alátámasztva, megjelennek a π-allil komplex (**7**) jelei (¹³C-NMR, ppm, δ: 19.1 (CH₃), 45.9 (CH₂), 71.7 (CH), 84.2 (CH)). A részletes spektrumot az 1. mellékletben mutatom be.

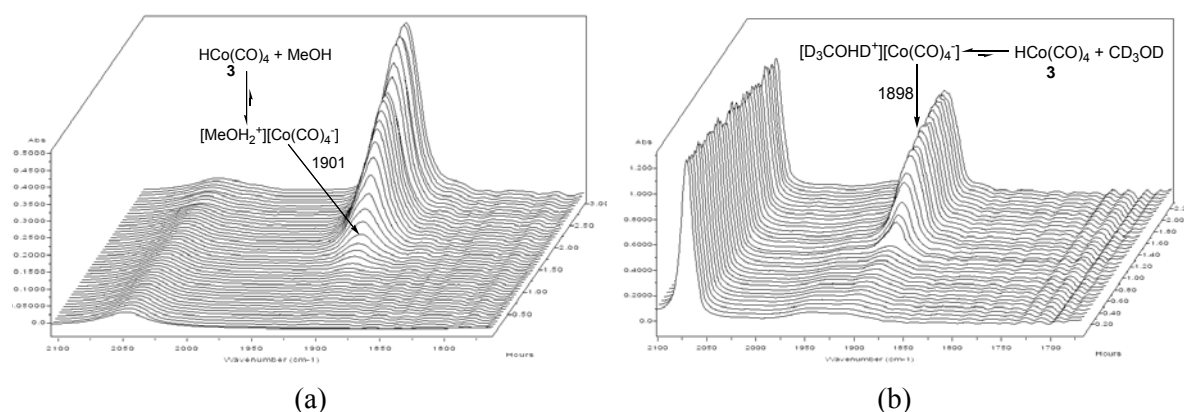
A M3P (**2**) kialakulását az acil-kobalt-tetrakarbonil (**5**) asszociatív metanolízise biztosítja, melynek során a metoxi-anion támadja **5** karbonil szénatomját és eliminálja a terméket.⁶² Noha az acil-komplexek hasítására a különböző nitrogénbázisok hatását már tanulmányozták^{63, 64} és IMYANITOV is javaslatot tett a piridin szerepére, megvizsgáltuk a bázis hatását az **5** komplex metil-3-pentenoáttá (**2**) alakulására. Az ismertetett módon, 55 mL metanolban a [Co(CO)₄]⁻ anion (17.2 mmol) és krotil-bromid (18.0 mmol) segítségével 0°C hőmérsékleten

és 72 bar CO alatt előállítottuk az acil-kobalt-tetrakarbonilt (**5**), melynek koncentrációja kb. 90 perc után elérte a maximumot. Ekkor a reakcióelegybe piridint (Py) jutattam, melynek hatására az acil (**5**) intermedier sávjai eltűntek és a **2** termék képződésével (1739 cm^{-1}) egyidejűleg megjelent a $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ anion (1898 cm^{-1}) (33. ábra).



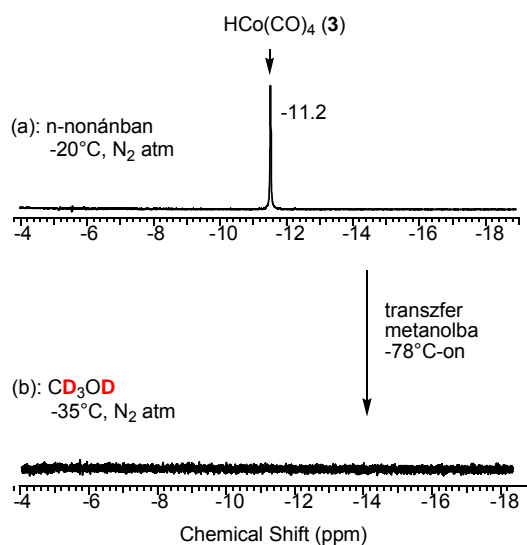
33. ábra A piridin hatása az **5** acil-komplex metanolízisére 80 bar CO nyomáson

A rendszer komponenseinek kémiai viselkedése és a spektroszkópai eredmények alapján a metil-3-pentenoát (M3P, **2**) kialakulására a 34. ábrán látható katalitikus ciklust javasoltuk.⁶⁵ Kiindulásként a $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ piridin/metanol oldószerben lejátszódó diszproporcionálódása során egy a $[\text{Co}(\text{Py})_6]^{2+}[\text{Co}(\text{CO})_4]^-_2$ összetételű ún. Co–Co só alakul ki, amelyből metanol segítségével kobalt-tetrakarbonil-hidrid (**3**) képződik. A $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (**3**) és a butadién (**1**) addíciós reakciójából első lépésként a 2-butenil-kobalt-tetrakarbonil komplex (**4**) alakul ki, amely a reakciókörülményektől függően vagy szén-monoxid inzercióval átalakulhat az **5** acil-kobalt-tertrakarbonillé ($\text{H}_3\text{CCH}=\text{CHCH}_2(\text{C}=\text{O})\text{Co}(\text{CO})_4$), vagy reverzibilis dekarbonileződés útján az $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_3$ (**7**) szerkezetű π -allillá alakulhat. Utóbbi tehát a reakciónak nem intermedierje, hanem **4** reverzibilis dekarbonilezésével keletkező melléktermék. A N-heterociklusként jelenlévő piridin a metoxi-anion koncentrációjának megemelésével növeli a termék képződéséhez vezető metanolízis sebességét.



36. ábra A $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (**3**) reakciója -78°C -on (a): metanollal, (b): d_4 -metanollal.

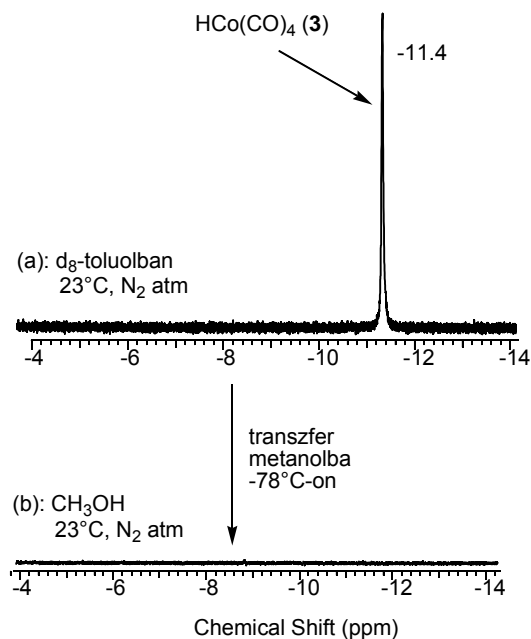
azonban tulajdonságait szénhidrogénekben és vízben már tanulmányozták, utóbbiban oldhatósága 56 mmol/L. **3** vizes oldatának pH értéke és titrálási görbéje hasonló az erős ásványi savak (HCl , HNO_3) pH értékeihez és semlegesítési görbéjéhez.⁵¹ Fontos megjegyezni, hogy **3** 20 mmol/L-es hexános oldatban 5 órás felezési idővel bomlik, vizes oldatban – ha nincs jelen oxigén – rendkívül stabil.⁵¹ Savas karakterének meghatározása tehát indokolhatja, hogy a metil-alkohollal a 36. ábrán feltüntetett reakcióba lép és $[\text{MeOH}_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$



37. ábra A $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (**3**) d_4 -metanolos reakciójának vizsgálata ^1H -NMR-el

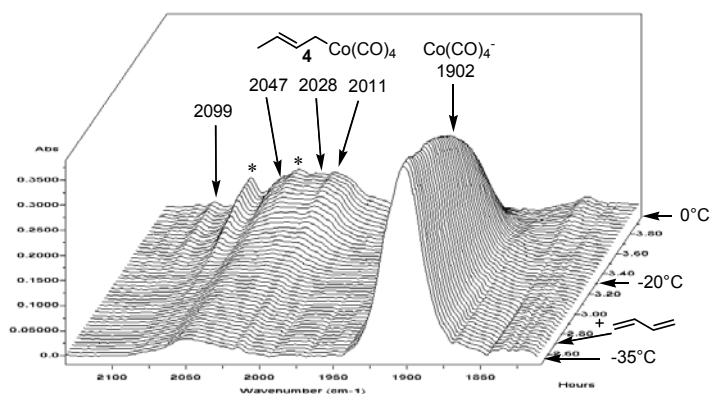
formában szolvatálódik. A hidrid molekula hiányát, azaz az egyensúly eltolódását NMR spektroszkópia segítségével is igazoltam. A $\text{HCo}(\text{CO})_4$ protonjának jele -20°C -on, n-nonánban -11.2 ppm kémiai eltolódásnál⁶⁶ a 36. ábrán bemutatott eredményt igazolva bizonyítja a hidrid formát (37. ábra/(a)). A komplex d_4 -metanolos oldatáról elkészített ^1H -NMR spektrum (37. ábra/(b)) pedig alátámasztja a 36. ábra/b esetében kapott eredményt, azaz a rendszerben **3** nem mutatható ki. A -11.2 ppm-nél kapott jel eltűnése azonban a gyors H–D csere miatt is bekövetkezhethet, tehát a kísérletet megismételtem MeOH-ban is. A perdeuterált toluolban előállított hidridet (38.

ábra/(a)) a fent említett módon CH_3OH -ba vezettem. A hidrid protonja ebben az esetben is eltűnt (38. ábra/(b)), tehát megállapítható, hogy rendszerünkben a kobalt-tetrakarbonil-hidrid (**3**) és a metanol gyors egyensúlyi reakciója játszódik le, amely a $[\text{MeOH}_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ képződésének irányába olyan mértékben tolódik el, hogy **3** koncentrációja mind az IR - mind



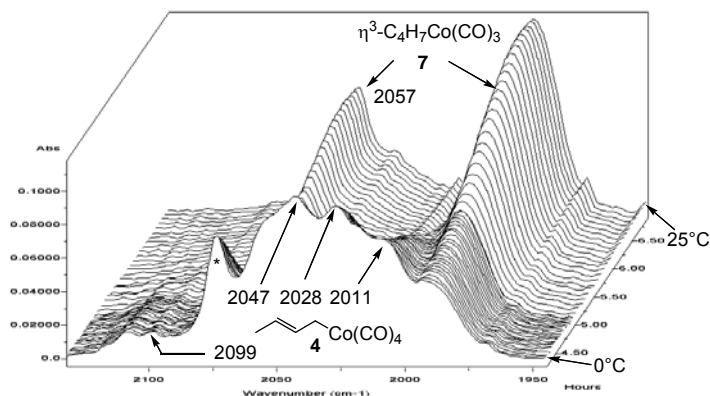
38. ábra A HCo(CO)_4 (**3**) metanolos reakciójának vizsgálata ^1H -NMR-el

az NMR spektroszkópia kimutathatósági határa alá csökken. A tapasztaltak ellenére az ismertetett módon 14.2 mmol HCo(CO)_4 (**3**) 30 mL metanolos oldatába 105.5 mmol butadiént (**1**) kondenzáltatva, és a reakcióelegy hőmérsékletét -35°C -ról 0°C -ra emelve mégis tapasztalhattuk a **4** kialakulását (39. ábra). Folytatva a hőmérséklet emelését – a 34. ábrán javasolt mechanizmusban az alkenil allillá történő dekarbonileződését alátámasztva – a **7** π -allil keletkezését észleltük (40. ábra). A reakcióelegy hőmérsékletét szobahőfokra emelve az alkenil-komplex teljesen eltűnt a reakcióelegyből, melynek színe az allilra jellemző narancssárgára változott. A fenti



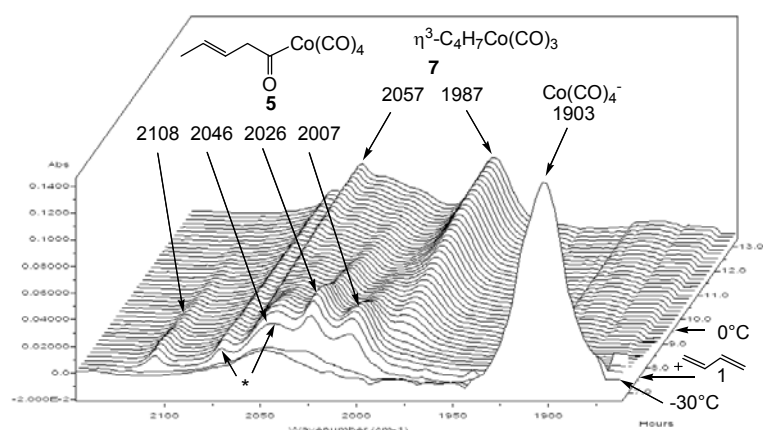
39. ábra A **4** alkil-komplex keletkezése $[\text{MeOH}_2]^+[\text{Co(CO)}_4]^-$ és **1** reakciójából.

* $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: 2040 és 2072 cm^{-1}



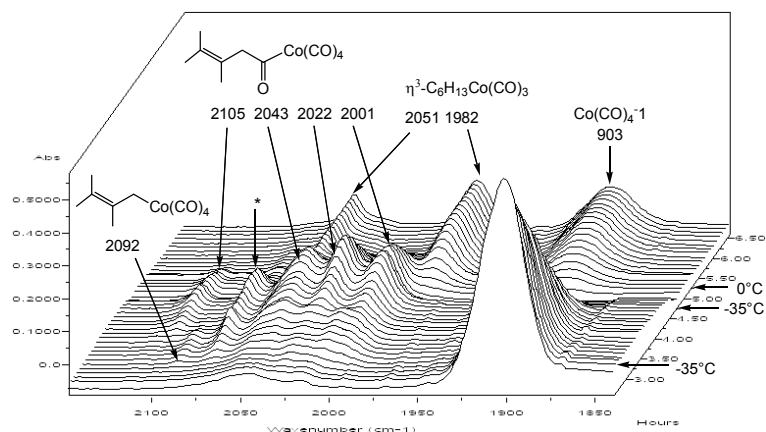
40. ábra A **4** átalakulása **7** π -allillá. * $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: 2072 cm^{-1}

kísérletben a $[\text{MeOH}_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ és a butadién (**1**) reakcióját N_2 atmoszférában vezettük, így az acilképződést nem volt módunk vizsgálni. Ehhez a fenti kísérletet 20.2 mmol $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (**3**) 55 mL metanolos oldatával szén-monoxid atmoszférában ($p_{\text{CO}} = 10$ bar) megismételtük (41. ábra). A hidrid bevezetése után az oldatban csak az anion 1903 cm^{-1} -nél jelentkező jele látható (első spektrum). Az oldatba 30 bar szén-monoxid túlnyomással 86



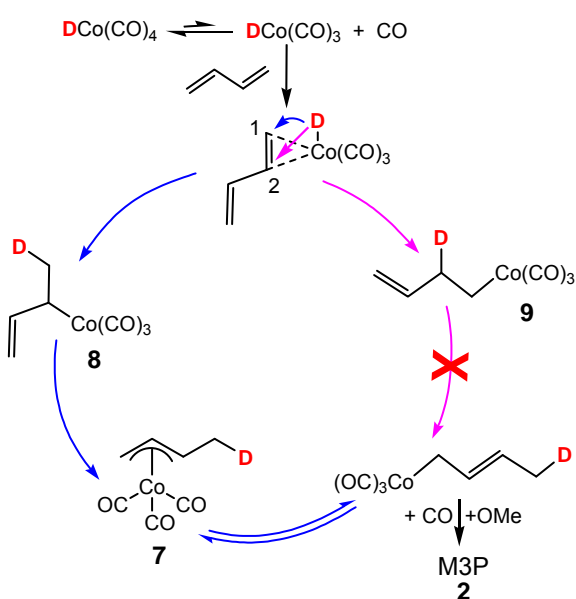
41. ábra A **5** acil komplex keletkezése $[\text{MeOH}_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ és **1** reakciójából, 10 bar CO nyomáson, majd átalakulása a **7** π -allillá * $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: 2040 és 2072 cm^{-1}

mmol butadiént (**1**) juttatva, miközben a rendszer nyomása 10 bar értéken stabilizálódott, -30°C -on azonnal az **5** acil speciesz elnyelési sávjai jelentkezték. Az alkenil esetéhez hasonlóan a hűtést megszüntetve, az oldat lassú melegedésével párhuzamosan ismét a **7**-es allilt kapjuk megerősítve a 32. ábrán bemutatottakat. Az alkenil \rightarrow acil \rightarrow alkenil \rightarrow allil kialakulási sorrendet a javasolt mechanizmus kiterjeszthetősége érdekében megvizsgáltuk egy másik konjugált rendszer, a 2,3-dimetil-1,3-butadién esetében is. 13 mmol $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (**3**) 6 mL MeOH oldatához, nitrogén alatt 24.4 mmol szubsztátumot adagolva a várt módon megjelenik a megfelelő alkenil speciesz. A reakcióelegyen -35°C -on, atmosfériukus nyomáson szén-monoxidot átbuborékolgatva azt tapasztaltam, hogy a CO inzerció már alacsony hőmérsékleten és 1 bar nyomáson is bekövetkezik. A kialakult acil komplexből az oldat felmelegítése után a fentiekhez hasonlóan a megfelelő allil forma jön létre, tehát egy kísérletben, egy szubsztituált butadiénre is igazoltam az alkoxikarbonilezés javasolt mechanizmusának reverzibilis lépéseit (42. ábra).



42. ábra Az acil-komplex keletkezése $[\text{MeOH}_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ és 2,3-dimetil-1,3-butadién reakciójából

Noha a 39-41. ábrakon bemutatottak alapján egyrésztől bebizonyosodott, hogy **1** és **3** reakciójából elsőként valóban a **4** alkenil keletkezik, amely CO atmoszférában **5** acil komplexszé alakul, másrésztől megerősítést nyert, hogy **4** szénmonoxid vesztés útján a **7** allil-kobalt-trikarbonilba alakul át, az **1** és **3** addíciós lépésének kérdése még továbbra is megválaszolatlan maradt. Tekintettel arra, hogy a kobalt hidrid formája a reakcióelegyekben nem detektálható, megkérdőjelezhető, hogy az alkenil képződés az apoláros közegekre leírt HECK-BRESLOW mechanizmussal, az ún. hidrid-mechanizmussal⁶¹ játszódik-e le. A 28. ábrán bemutatott eredmény szerint a deutérium csak egyszeresen és egyetlenegy helyen, a π -allil-komplex (**7**) metilcsoportjába ($-\text{CH}_2\text{D}$) épül be. A 43. ábrán vázolt hidridmechanizmusban a deutérium (**D**) a butadién 1-es, vagy 2-es szénatomjára kerülhet. Abban az esetben ha az 1-es, a kobalt pedig a 2-es szénatomra kerül, a keletkező 16-elektronos komplex (**8**) a 7-es

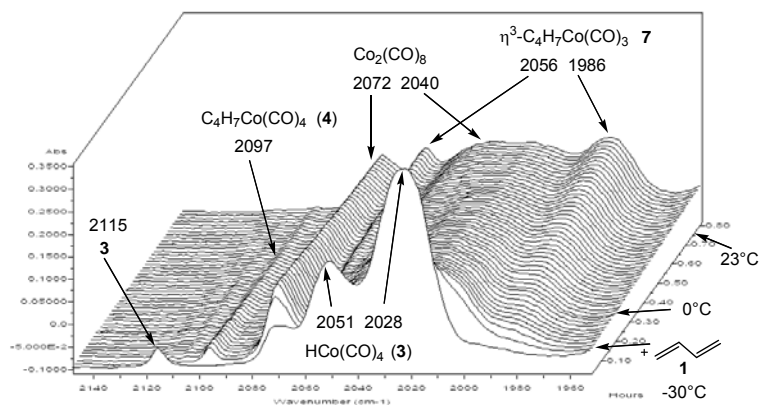


43. ábra Hidrid disszociációs mechanizmus

szerkezetű π -allilba alakul át, ami már bizonyítottan átalakítható metil-3-pentenoáttá (**2**). Noha ebben az esetben a deutérium a megfelelő helyre épülne be, a komponensek képződési sorrendje ellentmond a 39-41. ábrán tapasztaltaknak, miszerint **4**-ből keletkezik **7** és nem fordítva. A másik esetet tekintve a deutérium (**D**) a 2-es szénatomra a Co pedig az 1-es szénatomra kerül, így a **9**-es szerkezetű 16 elektronos species jön létre, amelyből azonban sem a kapott szerkezetű alkenil, sem a metilcsoporton deuterált π -allil

nem keletkezhet. Fontos megjegyezni, hogy természetesen mind **8**, mind **9** CO jelenlétében, annak felvételével, a megfelelő alkenillé alakulhat. Ezek azonban, már bizonyítottan, pillanatszerűen szén-monoxidot inzertálnának és a képződő acil specieszek a katalitikus ciklusban továbbfutva olyan pentenoát izomerekként jelennének meg a végtermékben, amelyeket a katalitikus vizsgálatok során egyetlen esetben sem tudtam kimutatni. A katalitikus vizsgálatok során tapasztalt $p_{\text{CO,kezdeti}}$ hatása is ellentmondásban van a $\text{HCo}(\text{CO})_3$ specieszt tartalmazó lépéssel, ugyanis utóbbi esetben maximumgörbét várnánk.

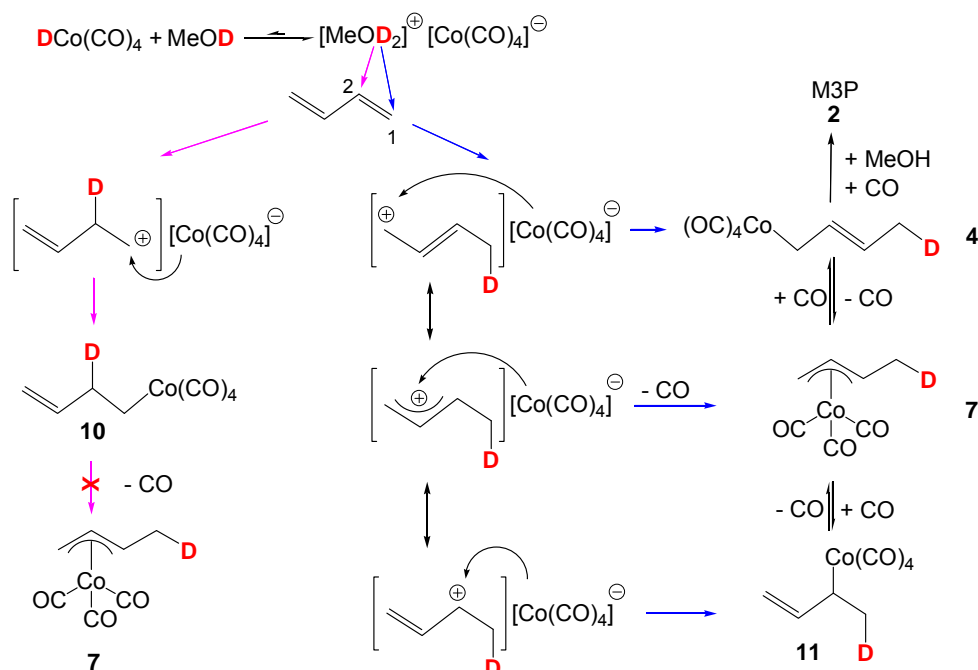
A disszociációs lépést tartalmazó reakciót teljes kizárása érdekében megvizsgáltam a kobalt-tetrakarbonil-hidrid (**3**) és a butadién (**1**) reakcióját nitrogén atmoszférában, aprotikus oldószerként benzolt alkalmazva (44. ábra). BELLER a hidroformilezés kezdeti lépésére vonatkozóan – elméleti számításaival alátámasztva – feltételezi,⁶⁷ hogy a planáris C_{2v} $\text{HCo}(\text{CO})_3$ a koordinációja a butadiénhez a Markovnyikov-addíció útján először a termodinamikailag kifejezetten stabilabb $\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{Co}(\text{CO})_3$ (**7**) π -allilt hozza létre, amely szénmonoxid felvétellel az 1,4- lineáris, vagy az 1,2-addíciós elágazó alkenil-kobalt-tetrakarbonilt alakítja ki. Utóbbi az *anti*-Markovnyikov addícióval együtt energetikailag kevésbé kedvező. A kísérletben ezen várakozásoknak ellentmondva a π -allil (**7**) megjelenése



44. ábra A $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (**3**) reakciója butadiénnel (**1**) -30°C -on majd szobahőmérsékleten.

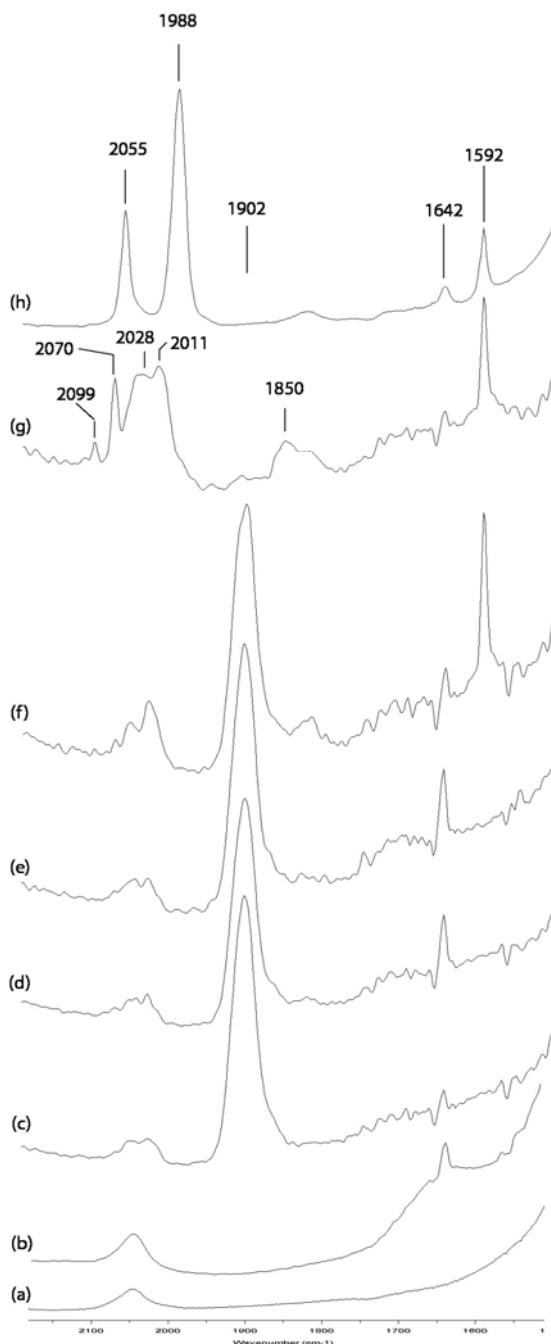
helyett először **4** kialakulását észlelhetjük. BELLER javaslata szerint az alkenil speciesz képződése **7** CO felvételén keresztül történik, esetünkben azonban a komponensek megjelenési sorrendje ezzel ellentétes, ami szén-monoxid hiányában csakis a $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (**3**) és **1** közvetlen reakciójával magyarázható. Megjegyzendő, hogy a fenti ábrán látható $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ képződése a hidrid spontán bomlása⁶⁸, másrészt a butadién hidrogénezésének is lehet az eredménye.

Az egyes specieszek detektálásának sorrendje és a deutériumjelzés eredménye alapján tehát a $\text{HCo}(\text{CO})_3$ képződését majd a butadiénhez történő koordinációját tartalmazó reakcióutat elvethetjük. A 31-37. ábrakon bemutatottak alapján, hidrid hiányában **4** kialakulása csak a $[\text{MeOH}_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ és **1** reakciójának lehet az eredménye. A hidrid savas karakterének köszönhetően protonálhatja a metanolt, amely töltését átadva a butadiénnek egy allil-karbokationt hoz létre (45. ábra). Abban az esetben, ha a deutérium (**D**) a butadién 1-es



45. ábra A butadién és a hidrid, mint sav reakciója

szénatomjára kerül, azaz Markovnyikov-szabály szerint épül be, olyan szerkezetű metil-allil-karbokation képződik, hogy a $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ anion felvétele után kialakíthatja a **4** alkenil-kobalt-tetrakarbonilt, amely már bizonyítottan a reakciókörülményektől függően irreverzibilisen a **2** terméké, reverzibilisen pedig a **7** allillá alakulhat. Természetesen a mezomer határszerkezeteket figyelembe véve, ha a pozitív töltés a 2-es szénatomon található, az anion koordinációja után egy elágazó **11** alkenil jöhet létre, amely dekarbonileződés útján szintén **7**-ként stabilizálódhat. Ez a reakcióút megfelel az *in situ* mérések során tapasztalt intermedier-sorrendnek, miszerint minden esetben előbb az alkenil majd az allil detektálható. Azt az esetet is megvizsgálva, amikor a deutérium (**D**) a butadién 2-es szénatomjára kerül, *anti*-Markovnyikov termékként olyan szerkezetű karbokation jön létre, amely a $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ anion felvétele után a **10** alkenilt alakítja ki. Ennek dekarbonileződése azonban nem vezethet a metilcsoportjában deutériumot tartalmazó π -allilhoz. Tekintettel arra, hogy $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (**3**)

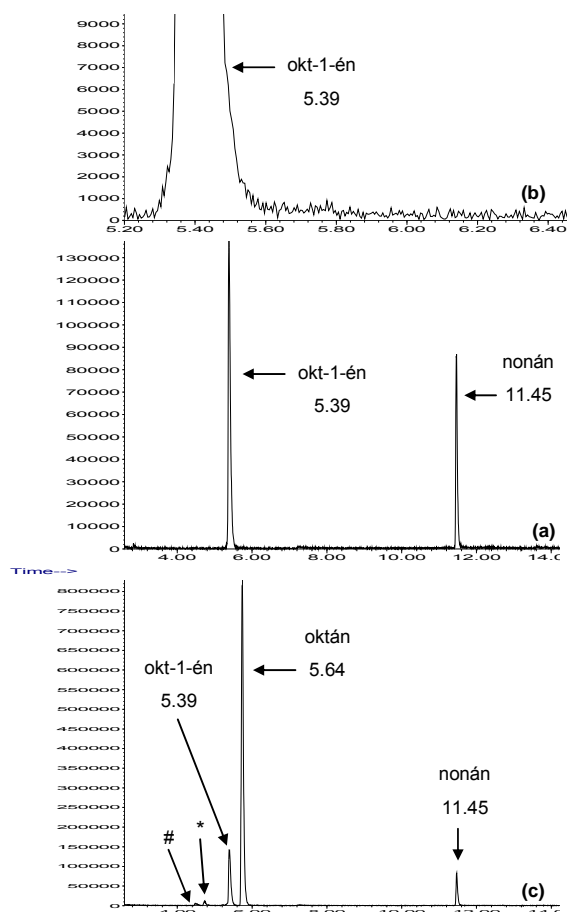


46. ábra A HCo(CO)_4 reakciója butadiénnel
MeOH-ban okt-1-én jelenlétében

jele mellett továbbra is látható az okt-1-én, azonban a karbonil régióban nem jelent meg az esetlegesen képződő $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Co(CO)}_4$ jele, ami megerősíti, hogy hidrid nincs jelen a rendszerben. A reakcióelegyhez plusz 0.1 mL okt-1-ént adva, jelének intenzitása megnő (d), ami a további fél órás reakcióidő alatt változatlan és alkil jelek sem -78°C -on sem az oldat -30°C -ra melegítésének hatására nem észlelhetők (e). A kapott eredmények ismét megerősítik, hogy a kobalt hidrid formája valószínűleg nincs jelen a reakcióelegyben,

reakciója metanollal egyensúlyi, az ionos mechanizmus kétségkívül alátámasztásához igazolni kellett, hogy a kobalt-karbonil-hidrid nincs jelen a rendszerben, azaz az egyensúly teljes mértékben a $[\text{MeOH}_2]^+[\text{Co(CO)}_4]^-$ képződésének irányába tolódik el. Ezért a HCo(CO)_3 -at magába foglaló út bizonyított elvetése mellett, HCo(CO)_4 (**3**) hiányáról is meg kellett győződni (utóbbi ugyanis az aprotikus oldószerben (benzol) elvégzett kísérlet (44. ábra) alapján még addíciós reakcióban reagálhat a butadiénnel (**1**) és képződhet **4**. Ehhez megvizsgáltam **3** és **1** reakcióját metanolban okt-1-én jelenlétében is (46. ábra). Az (a) spektrumon a -78°C -ra termosztált MeOH (5 mL) jelei láthatóak, melyhez 0.1 mL okt-1-ént adva 1642 cm^{-1} -nél megkelenik annak elnyelési sávja (b). Az olefin hozzáadása után, szintén -78°C hőmérsékleten megkezdtem a hidrid átvezetését MeOH-ba, melynek eredményét, a 1902 cm^{-1} -nél megjelenő $[\text{Co(CO)}_4]^-$ anion jelét a (c) spektrum mutatja. A $2040\text{ }2070\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő sávok feltételezhetőleg a transzfer során gázfázisban bomló hidridből keletkező, és szublimálható $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -hoz tartozik. A $[\text{Co(CO)}_4]^-$ anion 1902 cm^{-1} es

amelyhez butadiént (**1**) kondenzáltatva (1592 cm^{-1}) (f) -30°C -on azonnal megfigyelhető az alkenil (**4**) komplex keletkezése és az anion jelintenzitásának csökkenése, majd eltűnése (g). A spektrumon megjelenő $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sávok (2070 és 1850 cm^{-1}) a reakcióelegybe kondenzáltatott meleg butadién badásakor jelennek meg és javasoltan a „hot spot” helyén képződő hidrid bomlásának eredménye. Az oldat hűtését megszüntetve a várt módon a $\text{H}_3\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{Co}(\text{CO})_4$ (**4**) dekarbonileződik és az IR felvételen már csak a π -allil (**7**) jele látható (h). A kísérletet d_4 -metanolban megismételve azonos eredményt kaptam és reakcióelegyről készített GC-FID és GC-MS analízis csak a rendszerhez adott okt-1-ént (5.39

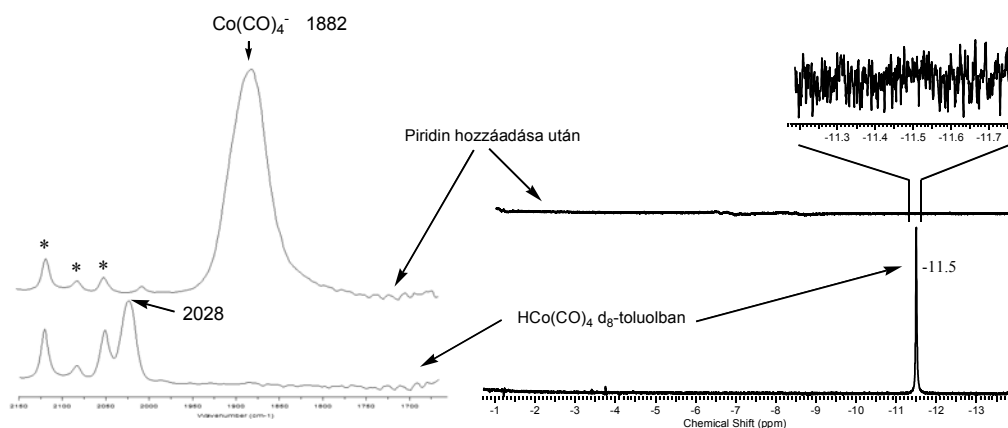


47. ábra A reakcióelegy GC-MS felvétele
 #: 2,4-dimetil-hexán *: 2-metil-heptán

kell vizsgálni. A kobalt-tetrakarbonil-hidrid (**3**) d_8 -toluolos oldatát előállítva, abban mind IR mind NMR spektroszkópiával jól detektálható **3** (48. ábra). A színtelen oldathoz piridint adva, a reakcióelegy színe pillanatszerűen világos narancssárgára változott és az infravörös spektrumban a hidrid jelét felváltotta a képződő $[\text{PyH}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ só anionjának jele. A

perc) és a hidrid oldatából a nitrogénárammal átkerülő nonánt (11.45 perc) mutatta ki (47. ábra (a) és (b)), azaz az esetleges hidrogénezési reakcióval keletkező *oktán nem észlelhető*. Ellenőrzésképpen a mintához oktánt adva, annak jele (5.64 perc) átfedés nélkül, tisztán jelenik meg. Értékelve, hogy a kobalt-tetrakarbonil-hidridet (**3**) okt-1-ént tartalmazó metanolos oldatba vezetve sem az esetleges addíció révén képződő alkil, sem a hidrogénezés hatására kialakuló oktán nem észlelhető, megerősíthető, hogy **3** egyensúlyi reakciója valóban a $[\text{MeOH}_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ képződésének irányába van eltolva, amely olefinnel nem, de konjugált diénekkal, a jól ismert butadién (**1**) / HBr rendszerhez hasonlóan 1,4-addíciós reakcióban reagál.⁶⁹

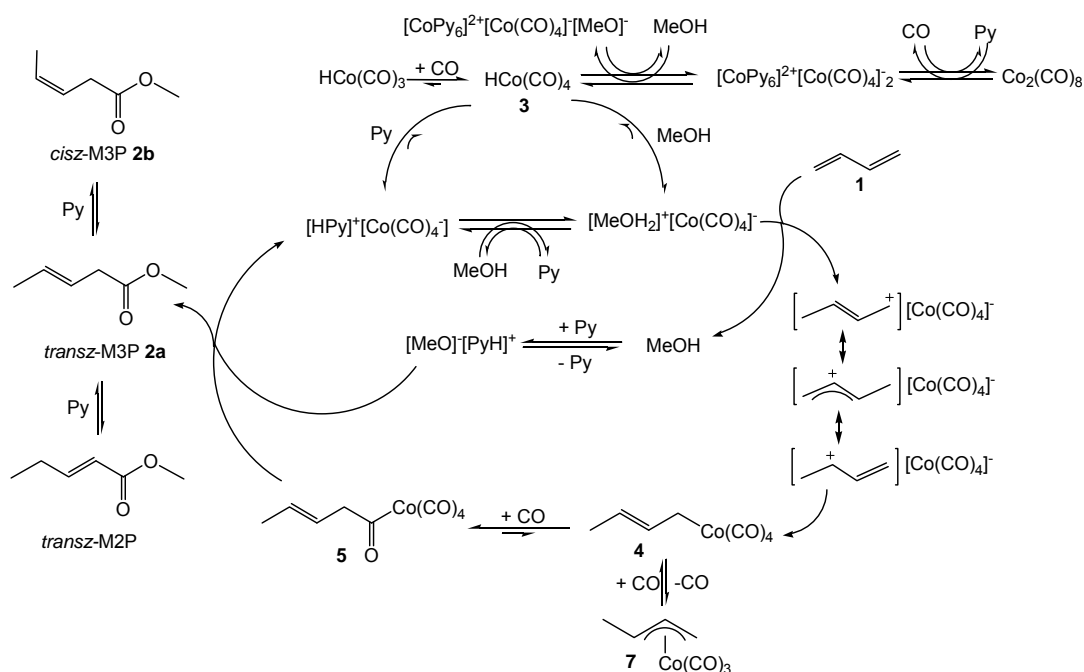
A katalitikus ciklusban a metil-alkohol mellett piridin (Py) is jelen van így kézenfekvő, hogy a javasolt mechanizmus felépítése előtt a hidrid viselkedését a másik bázis esetében is meg



48. ábra A HCo(CO)_4 reakciója piridinnel toluol- d_8 -ban. *: d_8 -toluol sávok

látottakat az NMR felvétel is alátámasztja, tehát megállapítható, hogy a kobalt-tetrakarbonil-hidrid koncentrációja nemcsak metil-alkoholban, hanem aprotikus szénhidrogénben piridin jelenlétében is az IR és az NMR spektroszkópia kimutatási határa alatt van. Fontos megjegyezni, hogy a hidrid piridines oldatához butadiént (**1**) adagolva alacsony hőmérsékleten nem észlelhető alkenil képződés, tehát a $[\text{PyH}]^+[\text{Co(CO)}_4]^-$ nem képes protonálni a konjugált diént.

A kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy metil-alkoholban a butadién piridin-módosított kobaltkatalizált hidrometoxikarbonilezésének első lépése a $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ diszproporcionálódása. Ennek eredményeképpen egy $[\text{Co(Py)}_6]^{2+}[\text{Co(CO)}_4]^-_2$ összetételű Co–Co só képződik, amely metil-alkohol jelenlétében a kobalt-tetrakarbonil-hidriden (**3**) keresztül egyensúlyban van a $[\text{MeOH}_2]^+[\text{Co(CO)}_4]^-$ ionpárral. Utóbbi és a butadién (**1**) reakciójából egy karbokation jön létre, amely az oldatban jelenlévő $[\text{Co(CO)}_4]^-$ anionnal kialakítja az alkenil-kobalt tertrakarbonil (**4**) komplexet. A **4** alkenil szén-monoxid inzerciója után képződő **5** acil-kobalt-tetrakarbonil a piridin (Py) hatására magasabb koncentrációban jelenlévő metoxi-anion támadásának köszönhetően – a katalitikus ciklust zárva – metil-3-pentenoátra (**2**) és $[\text{PyH}]^+[\text{Co(CO)}_4]^-$ ionpárra bomlik. A N-tartalmú heterociklusok esetén egy ellentétes hatás is érvényesül, miszerint jelenlétükben a protonált-metanol-koncentráció alacsonyabb, így a reakció lassabban játszódik le. **1** és **3** reakciójának felülvizsgálata után, a 34. ábrán ismertetett utat módosítva, a M3P (**2a** és **2b**) képződésére a 49. ábrán bemutatott mechanizmust javasoljuk.



49. ábra A butadién piridin-módosított kobalt katalizált hidrometoxikarbonilezésének felülvizsgált mechanizmusa

1.6 Összefoglalás

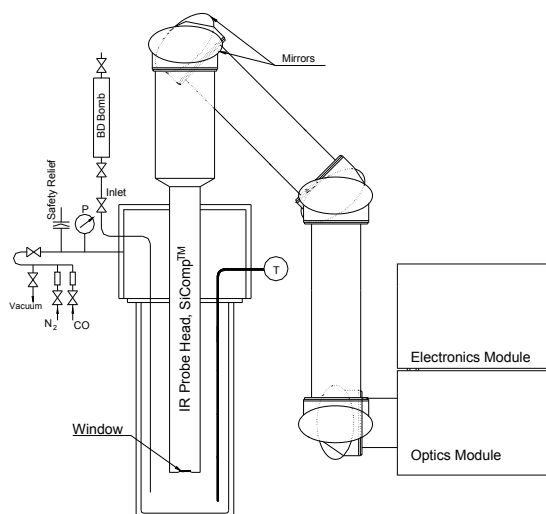
Megvizsgáltam az egyes reakciókörülmények hatását az 1,3-butadién (1) hidrometoxikarbonilezési reakciójára. Megállapítottam, hogy a termék képződése a szén-monoxid nyomással valamint a katalizátor koncentrációjával egyenes arányban változik, és utóbbi nincs hatással a termék *transz*-/ *cisz*- izomerjének arányára. A piridin/metanol és a butadién/metanol hatásának vizsgálatánál a termékképződés maximumgörbe szerint alakul, az arányok optimumának meghatározásához azonban további kinetikai vizsgálatok szükségesek.

Megállapítottam, hogy az 1,3-butadién (1) piridin-módosított kobalt-katalizált hidrometoxikarbonilezési reakciójának első lépése a dikobalt-oktakarbonil piridin – metilalkohol elegyben lejátszódó diszproporcionálódása, amely egy $[\text{Co}(\text{Py})_6]^{2+}[\text{Co}(\text{CO})_4]^{2-}/[\text{PyH}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-/[\text{Co}(\text{Py})_6]^{2+}[\text{MeO}][\text{Co}(\text{CO})_4]^-/[\text{MeOH}_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-/\text{HCo}(\text{CO})_4$ specieszetet tartalmazó egyensúlyi rendszert hoz létre. A reakcióelegyben található protonált metilalkohol és a butadién (1) reakciójából kialakuló karbokation a $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ anionnal reagálva, kialakítja a $\text{H}_3\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{Co}(\text{CO})_4$ (4) butenil-kobalt-tetrakarbonil komplexet, amelyből CO inzerció után a $\text{H}_3\text{CCH}=\text{CHCH}_2(\text{C}=\text{O})\text{Co}(\text{CO})_4$ (5) acil-kobalt-tetrakarbonil képződik. Utóbbi a piridin hatására nagyobb mennyiségben jelenlévő metoxi-anion hatására *transz*-metil-3-pentenoáttá (2a) alakul, amely a bázis jelenlétében *cisz*-metil-3-pentenoáttá és metil-

2-pentenoáttá izomerizálódik. A tapasztaltak összhangban vannak a piridin/metil-alkohol arány vizsgálata során tapasztalt maximumgörbével, mely szerint a N-tartalmú heterociklus a $[\text{MeO}]^-$ anion koncentrációjának növelésével gyorsítja, másrésről a protonált-metil-alkohol koncentrációjának csökkentésével lassítja a reakciót. Az $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_3$ (7) 4 reverzibilis dekarbonileződésével keletkezik, a reakciónak nem intermediere, hanem reverzibilisen képződő mellékterméke.

1.7 Kísérleti rész

A szintézisekhez használt anyagokat a Sigma-Aldrichtól valamint a MolarChemicals Kft-től szereztük be. A dikobalt-oktakarbonilt a Veszprémi Egyetem (jelenleg Pannon Egyetem) Szerves Kémia Tanszéke ill. DSM Research bocsátotta rendelkezésünkre. Az ^1H -, ^{13}C - és ^{31}P -NMR spektrumokat Bruker Avance-250 MHz, vagy Bruker DRX-500 NMR spektrométeren vettem fel. A mechanizmusvizsgálat során végzett kísérleteket az ismert Schlenk-technikát alkalmazva, inert atmoszférában végeztem. Az oldószereket a preparatív gyakorlatnak megfelelően víz- és oxigénmentesítettem. Az *in situ* IR spektroszkópiás vizsgálatokat SiCompTM mérőfejjel ellátott ReactIR 1000TM készülék (Mettler-Toledo AutoChem Inc., USA, www.mt.com/autochem) segítségével végeztem. Az atmoszférikus nyomáson végzett infravörös spektroszkópiai mérésekhez a mérőfejhez csatlakoztatott, gázbevezetővel, mágneskeverővel és szeptummal ellátott háromnyakú üvegedényt, a nagynyomású mérésekhez esetén pedig a 50. ábrán bemutatott berendezést (p_{max} : 120 bar, t_{max} :150°C) használtam, melynek reaktortérfogata 300 mL. A nagynyomású NMR mérésekhez 10 mm-es, titánfejjel ellátott zafír NMR csövet használtam (3. kép).⁷⁰ Az izomerizációs reakciókat Parr



50. ábra A nagynyomású *in situ* IR vizsgálatokhoz készített rendszer (T: hőmérő, P: nyomásmérő)



3. kép A nagynyomású NMR cső védőpajzs mögött

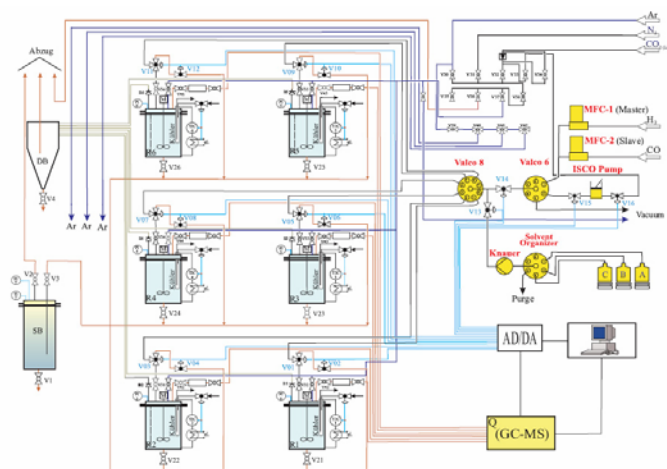
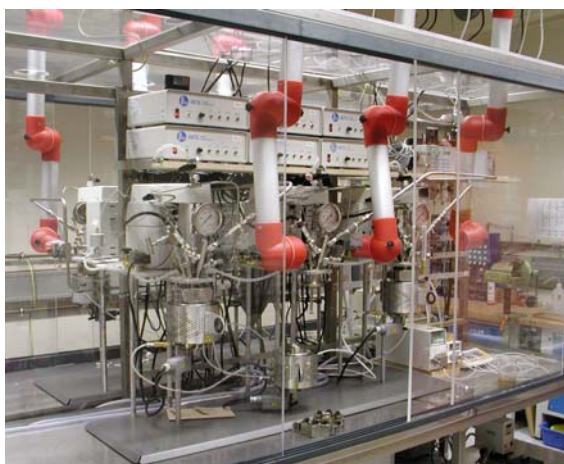
4742 típusú 25mL-es, saválló acélreaktorban (p_{\max} : 600 bar, t_{\max} : 450°C) végeztem, amelyben a reakcióelegy keverése mágneses keverővel biztosított.

Egy tipikus ***in situ* IR spektroszkópai kísérletben**, az inert háttér felvétele után, a reagenseket szeptumon keresztül adagoltam az üvegreaktorba. A reakcióhőmérsékletet az igényeknek megfelelően olajfürdővel, jegesfürdővel szárazjég-aceton keverékkel állítottam be.

Egy tipikus **nagynyomású *in situ* IR spektroszkópai kísérletben**, az inert háttért felvétele után a kiindulási oldatot vákuummal felszívattam a reaktorba. A butadiént (vagy más adagolandó komponenst) egy külön, a reaktorhoz képest túlnyomás alá helyezett bomba (50. ábra BD bomb) segítségével adtam a reakcióelegyhez. A hőmérsékletet olajfürdő, jegesfürdő, vagy szárazjég-aceton keverék segítségével állítottam be a megfelelő értékre, melyet a reaktorba merülő hőmérővel ellenőriztem.

A **nagynyomású NMR kísérletekben** zafírcső többszöri vákuumozása és inert gázzal töltése után a reaktánsokat egy szeptumon keresztül adott hőmérsékleten bemértem, majd a csövet védőpajzs mögött rögzítve a megfelelő nyomás alá helyeztem. A reakció hőmérsékletét olajfürdő, vagy szárazjég-aceton fürdő segítségével állítottam be.

A **katalitikus reakciók** vizsgálatát hat 110 mL-es, saválló acélból készült reaktort tartalmazó, Parr 4500 típusú (p_{\max} : 350bar, t_{\max} : 350°C) automatizált (Honeywell HC-900) PASCAR* reaktorrendszerrel (4. kép) végeztem. A gázok adagolása, a nyomás- és a hőmérséklet-szabályozás (PARR PID-A462EE) valamint a keverési fordulatszám számítógépes vezérléssel biztosított és ellenőrzött. Egy tipikus kísérletben Schlenk-edényben argon atmoszféra alatt elkészített katalizátor oldatot szeptumon keresztül, fencskendővel jutattam az előzőleg argonnal átöblített reaktorokba. A butadiént külön gázadagoló



4. kép A katalitikus reakciókhoz használt PASCAR rendszer

* PASCAR: Parallel Screening of Catalytic Reactions

rendszeren, bombába fejtve szén-monoxid túlnyomással jutattam a reaktorba. A katalitikus reakció végén a lehűtött reakcióelegyből 0.2 mL mintát diklór-metánban hígítottam, majd a minta oldatához belső standardként ciklohexánt adtam. Az analíziséhez FID detektorral, HP-5 (30m x 320 μ m x 0.25 μ m) kapilláris oszloppal és Agilent 7683 automata injektorral szerelt Agilent 6890N-es gázkromatográfot használtam. A tömegspektrumokat Agilent 5973 készüléken vettem fel. A metil-pentenoátok FID-faktorát (1. egyenlet) négy párhuzamos mérésből a 39. oldalon említett ciklohexán belső standardre határoztam meg (2. táblázat). A mérések átlaga alapján a FID faktor 1.64. Az analízishez használt módszer hőmérsékletprogramja: 35°C (8 perc), 5°C/perc \rightarrow 100°C, 30°C/perc \rightarrow 240°C-ig, 240°C (2 perc).

$$FID \cdot \frac{A_{M3P}}{A_{IS}} = \frac{m_{M3P}}{m_{IS}} \quad (1)$$

A_{M3P} : metil-3-pentenát csúcsterülete, A_{IS} : belső standard (ciklohexán) csúcsterülete,

m_{M3P} : metil-3-pentenoát tömege, m_{IS} : belső standard (ciklohexán) tömege.

2. táblázat A metil-3-pentenoát FID faktorának meghatározása

Minta	m_{M3P} (mg)	$m_{\text{ciklohexán}}$ (mg)	A_{M3P}	$A_{\text{ciklohexán}}$	FID faktor M3P
1	92.6	103.1	5319.698	8878.495	1.55
2	16.3	49.6	672.825	3093.264	1.50
3	63.7	104.2	3390.457	9362.600	1.68
4	24.4	118.5	750.067	6806.596	1.86

NaCo(CO)₄

Schlenk-edényben N₂ atmoszférában 11.29 g (33.03 mmol) Co₂(CO)₈-t szobahőmérsékleten, 160 mL absz. THF-ben oldottam, majd folyamatos keverés mellett hozzáadtam 29.7 g (740 mmol) elporított NaOH-ot. A lúg hozzáadására az oldat színe fokozatosan halványult és a reakcióelegyből lila csapadék vált ki. A reakcióelegyet G4-es üvegszűrőn inerten szűrtem és szűrletet előzőleg -78°C-ra hűtött, gázbevezető csappal ellátott lombikba gyűjtöttem. A hűtést megszüntetve az oldatot vákuumban bepárooltam, majd a keletkezett szuszpenziót 85-90°C hőmérsékleten 0.1 Hgmm-en szárítottam. Termék (fehér por): 6.65g (34.3 mmol). Termelés: 77.9%

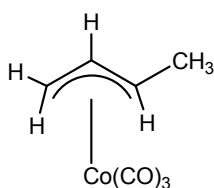
HCo(CO)₄ (3) előállítása

Gázbevezető csappal, az IR spektrométer szenzorkarjához csatlakoztatott és szeptummal lezárt háromnyakú gömblombikot nitrogénnel átöblítettem és -78°C-on 20.2 mmol NaCo(CO)₄-t 35 mL oktánnal elegyítettem. A szuszpenzió szintén -78°C-on, nitrogénáramban lassan átbuborékolttam 260 mmol száraz sósavgázt, melynek maradékát egy nátrium-hidroxid oldattal töltött gázmosóban nyelettem el. A reakciót *in situ* IR spektroszkópiával követtem, amely alapján a HCo(CO)₄ képződése folyamatosan ellenőrizhető. A keletkezett terméket -78°C-on tároltam és oktános oldat formájában használtam fel. IR, $\nu(\text{CO})$: 1993 cm⁻¹, 2028 cm⁻¹, 2063 cm⁻¹, 2117 cm⁻¹. ¹H-NMR (250 MHz, toluol-d₈) δ : -11.4 ppm

(η^3 -C₄H₇)Co(CO)₃ (7) előállítása

Egy 500 mL-es kétnyakú gömblombikot nitrogéngázzal átöblítettem. 4.6 g (23.9 mmol) NaCo(CO)₄-t 220 mL frissen desztillált tetrahydrofuranban oldottam, majd 0°C hőmérsékleten hozzáadtem 2.1 mL (21.6 mmol) krotil-kloridot. Szobahőmérsékleten 48 óra elteltével az oldat színe narancssárgára változott. A képződött NaCl-ot szűréssel eltávolítottam és a szűrletet egy Schlenk-edényben 0°C-on vákuumban bepároltam. A keletkezett olajszerű terméket 10 mL n-hexánnal hígítottam, majd az oldószerkeveréket vákuumban ismét eltávolítottam. A reakcióelegyet újabb 15 mL n-hexánnal elegyítettem, melynek során barnássárga csapadék (reagálatlan NaCo(CO)₄) vált ki. Az oldat szűrése és bepárlása után a termék sötét narancssárga viszkózus folyadék. Termék: 3.58 g (18.08 mmol). Termelés:

75.6%. IR (MeOH-ban) 2055 cm⁻¹, 1988 cm⁻¹. ¹H-NMR (250 MHz,

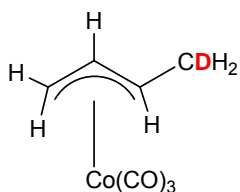


CDCl₃) δ : 1.64 (d, J=4.81 Hz, 3H), 2.04 (d, J=9.89 Hz, 1H), 2.96 (d, J=4.24 Hz, 1H), 3.36 (m, 1H), 4.76 (d, J=5.93 Hz, 1H). ¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃) δ : 20.2 (CH₃), 45.7 (CH₂), 71.8 (CH), 83.6 (CH), 204.7 (C≡O). A részletes spektrumot az 2. mellékletben mutatom be.

(η^3 -C₄H₆D)Co(CO)₃ előállítása

Nagynyomású NMR csőbe -78°C-on 0.16 g (2.96 mmol) 1,3-butadiént kondenzáltattam, majd hozzáadtam 0.289 g (0.84 mmol) Co₂(CO)₈ 1.5 mL d₄-metil-alkoholos oldatát. A reakcióelegyet 50 bar CO nyomás alá helyeztem és hat óra időtartamra 100°C-os olajfürdőbe helyeztem, mialatt az oldat színe sötét barnáról narancssárgára változott. Az oldatot lehűtve a terméket és a deutérium beépülését szobahőmérsékleten felvett ¹³C-NMR spektroszkópiával

határoztam meg. ^1H - NMR (250 MHz, metanol- d_4) δ : 1.62 (m, 3H), 2.09 (d, $J=10.50$ Hz, 1H),

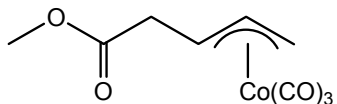


3.00 (d, $J=6.01$ Hz, 1H), 3.3 (m, 1H), 4.78 (d, $J=6.10$ Hz, 1H). ^{13}C -NMR

(62 MHz, metanol- d_4) δ : 19.2 (t, CH_2 , $J_{\text{C-D}}=20.2$ Hz.), 45.8(CH_2), 71.8(CH), 84.0(CH), 204.7 ($\text{C}\equiv\text{O}$).

$(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{COOMe})\text{Co}(\text{CO})_3$ (6) előállítás

Egy nitrogéngázzal átöblített Schlenk-edényben 254 mg (1.31 mmol) $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ -et -40°C hőmérsékletre termosztált 30 mL éterben oldottam, majd folyamatos keverés közben hozzáadtam 0.13 mL (1.41 mmol) metil-klorooxo-acetátot, melynek eredményeképp a kezdetben sárgás oldatból világoszöld csapadék vált ki. Fél óra kevertetés után az oldat hőmérsékletét 25°C -ra emeltem, majd három óra kevertetés után átbuborékolattam 28 g (0.52 mol) butadiént. A keletkező narancssárgára oldatot nitrogén atmoszférában szűrtem és az étert vákuumban eltávolítottam a keletkezett komplexről. A visszamaradt olajszerű terméket 3×10 mL víz- és oxigénmentesített n-pentánnal mostam, majd a terméket d_4 -metil-alkoholban oldottam. IR (pentánban) 2067 cm^{-1} , 1999 cm^{-1} , 1751 cm^{-1} . ^{13}C -NMR (62 MHz, metanol- d_4)



δ : *syn*: 36.8 (CH_2), 48.0 (CH_2), 51.2 (CH_3), 66.6 (CH), 83.3 (CH), 171.7 ($\text{C}=\text{O}$), 202.9 ($\text{C}\equiv\text{O}$); *anti*: 36.8 (CH_2), 48.0 (CH_2), 51.0 (CH_3), 67.2 (CH), 82.2 (CH), 171.7 ($\text{C}=\text{O}$), 202.9 ($\text{C}\equiv\text{O}$)

2 Vízoldható alkil- és dialkil-foszfinok szintézise

2.1 Bevezetés

Szinte minden kémiai reakcióban alkalmazunk olyan segédanyagokat, amelyek elősegítik a reakciók lezajlását, vagy a termékek elválaszthatóságát, de nem jelennek meg a végtermékek között. A legtöbbet alkalmazott ilyen segédanyagok az oldószerek, amelyek:

- elősegítik a reakciók hatékony lezajlását,
- csökkentik a sűrűséget és elősegítik a keverést,
- forráspontjuk segítségével szabályozzák a hőmérsékletet,
- szelektív oldásképességük segítségével lehetővé teszik az értékes anyagok extrakcióját,
- elősegítik a szilárd anyagok szűrését, centrifugálását és átkristályosítását,
- segítik a termékek szerkezeti meghatározását és/vagy tisztaságuk ellenőrzését.

A zöld kémia tizenkét alapelve közül talán legfontosabb az oldószerekkel kapcsolatos kritérium megfogalmazása, miszerint a szintézisek során minimalizálni kell használatukat, illetve ha ez elkerülhetetlen, környezetbarát oldószereket (51. ábra) kell alkalmazni.^{71, 72} A környezetbarát oldószerek családjába olyan anyagok tartozhatnak, amelyek

- nem toxikusak
- a természetben nagy mennyiségben megtalálhatók,
- alacsony gőznyomással rendelkeznek, így nehezen jutnak ki a légkörbe,
- könnyű visszanyerni őket és ezáltal a hulladékképződés minimalizálható.

Ipari szinten a felhasznált és végül hulladéknak számító oldószerek mennyisége, mely évente



51. ábra Környezetbarát oldószerek

*Mika L.T.: *Green Chem.* 2008, 10 (10) számának borítója

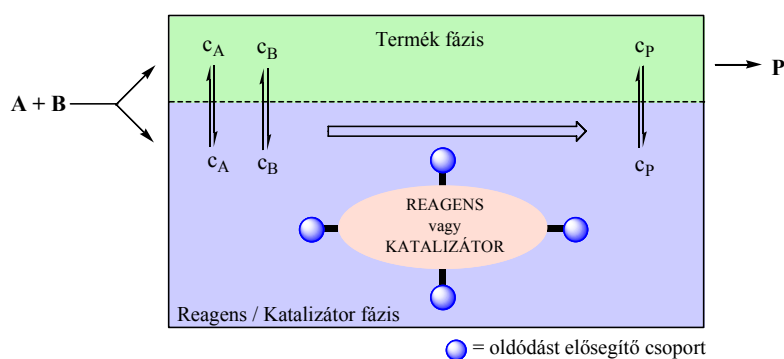
10-15 millió tonna, lényegesen meghaladja a bennük előállított értékes anyagok mennyiségét. Az egyes iparágakra jellemző környezeti (E: environmental factor $E = \frac{\text{kg}_{\text{melléktermék}}}{\text{kg}_{\text{termék}}}$) faktor⁷³ értéke elérheti a százas-, vagy annál magasabb nagyságrendet (3. táblázat), emiatt az oldószerek alkalmazásának a gazdaságosságra és környezetre gyakorolt hatása rendkívül lényeges. Ideális esetben nem kell

oldószert használni, mert a reakció egyik komponense lehet az oldószer. További kedvező eset, ha az átalakulások szilárd, vagy gázfázisban játszódhatnak le.

3. táblázat Az egyes iparágak jellemző környezeti faktora

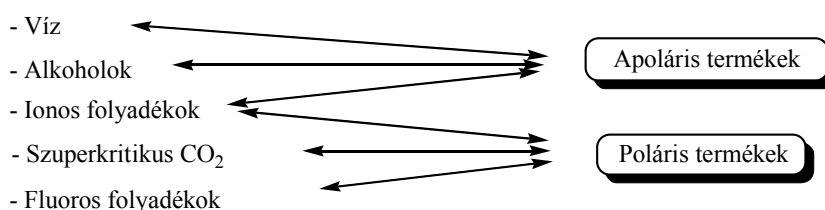
	Termék (tonna/év)	E-faktor
Petrolkémiai ipar	$10^6 - 10^8$	~ 0.1
Alapanyaggyártás	$10^4 - 10^6$	1 – 5
Finomkémiai ipar	$10^2 - 10^4$	5 – 50
Gyógyszeripar	$10 - 10^3$	25 – >100

Legjobb oldószer, ha nincs oldószer, ezt azonban – különösen ipari szinten – ritkán lehet megvalósítani. Az évtizedeken keresztül használt hagyományos és gyakran toxikus klórozott, aromás, valamint egyéb szénhidrogén-alapú reakcióközegek helyett, hosszú kutatások eredményeként már sikeresen alkalmazták a vizet,⁷⁴⁻⁷⁶ a fluoros oldószereket,^{77, 78} az ionos folyadékokat,⁷⁹⁻⁸¹ a kis szénatomszámú alkoholokat⁸² és a szuperkritikus szén-dioxidot.^{83, 84} A felsoroltak közül kétségkívül a legveszélytelenebb oldószer a víz: nagymennyiségben rendelkezésre áll, nem toxikus, nem illékony, nem gyúlékony és olcsó. A szerves vegyületek és átmenetifém-komplexek viszont, kevés kivételtől eltekintve, nem oldódnak vízben, amely a könnyű elválaszthatóságot szem előtt tartva előnyös is lehet. Hátránya, hogy a fémorganikus katalizátorok poláris fém-szén és fém-hidrid kötése víz jelenlétében felbomolhatnak, ami a katalizátor és/vagy intermediér elbomlásához vezet. A vizes közegben lejátszódó reakciók hatékony működésének alapfeltétele, hogy a szubsztrát és a katalizátor oldódjon vízben.⁸⁵ Amennyiben a kiindulási anyagok és a katalizátor is vízoldható, valamint a termék vízoldhatósága alacsony, kétfázisú rendszerek képződhetnek, ahol a termék külön fázist alkotva könnyen elválasztható a reaktánsoktól és/vagy a katalizátortól, így utóbbi visszanyerhető, újrahasznosítható (52. ábra). A módszer lényege, hogy a katalizátort



52. ábra. A kétfázisú katalízis elve (A, B: reaktánsok, P: termék)

tartalmazó fázis és a termékfázis nem, vagy csak elhanyagolható mértékben elegyedik egymásban, és a termék megoszlási hányadosa is kicsi. Természetesen a kétfázisú katalízis koncepciója kiterjeszthető más, egymással nem elegyedő oldószerpárokra, amelyek szintén megfelelhetnek a zöld kémia kritériumainak. Ilyen oldószerpárok esetében a termék oldékonysági tulajdonságai határozzák meg a reaktáns, vagy a katalizátor fázist (53. ábra).



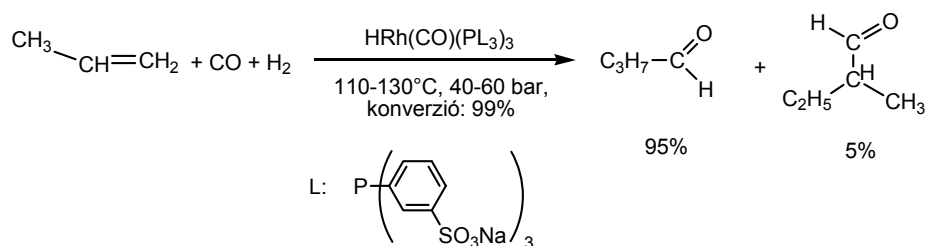
53. ábra. Kétfázisú katalízisben alkalmazható fázisok

Régóta ismeretes probléma, hogy a homogén katalízisben alkalmazott fémkomplexek magas aktivitása és szelektivitása együtt jár a termékektől történő nehézkes elválasztással. Például a ROELEN által 1938-ban felfedezett hidroformilezési technológiákban,⁴ amelyekkel évente $4 \cdot 10^6$ – $5 \cdot 10^6$ tonna aldehidet és alkoholt állítanak elő, ipari méretekben kobalt és ródium katalizátorokat használnak (4. melléklet). Ezek elválasztása és újrahasznosítása mind gazdasági, mind környezetvédelmi szempontból kulcsfontosságú. Érthető tehát, hogy az elmúlt évtizedekben intenzív kutatásokat folytattak a drága ipari katalizátorok visszanyerhetőségének javítása érdekében. Megoldására több lehetőség is kínálkozik:⁸⁶

- A termékek kidesztillálása a reakcióelegyből, pl. a Wacker-eljárásban (etilén acetaldehiddé történő oxidálása) az acetaldehidet kidesztillálják a Pd-Cu tartalmú rendszerből.⁹ A desztillálás azonban nem alkalmazható, ha olyan magas a termék forráspontja, amelyen a katalizátor elbomlik.
- Az átmenetifém koordinációja egy funkcionizált polimerhez, vagy membrán alkalmazása (ez esetben a katalizátor szupramolekulához, pl. dendrimerhez⁸⁷ van kötve). Utóbbi módszereket azonban még az ipari eljárásokban nem alkalmazták a polimer degradációja vagy a polimerről történő fémvesztés miatt.
- A termékek polaritásának függvényében egy nemelegyedő oldószer hozzáadása.⁸⁸ A megfelelő oldószerpár kiválasztásával ez nem más, mint a kétfázisú katalízis⁸⁹, amely a drága fémkomplexek és ligandumok visszanyerésének egyik legígéretesebb területe.

A kétfázisú katalízis koncepcióját a megfelelő oldódást segítő ligandum(ok) felhasználásával számos technológiában sikeresen alkalmazzák. Az egyes környezetbarát alternatívák megvalósítását a hidroformilezés példáin keresztül mutatom be.

A kobaltalapú oxo-üzemek 1947 óta szinte változatlan formában, vagy minimális módosítással működnek. Annak ellenére, hogy a rendkívül magas aktivitású ródium alapú katalizátort 1952-ben felfedezték,⁹⁰ az azonos mennyiségben képződő egyenesláncú- és elágazó termékek⁹¹ arányán csak nagymennyiségű trifenil-foszfín hozzáadásával lehetett javítani, és a Rh visszanyerése továbbra is problémát jelentett.⁹² A továbbfejlesztések sikertörténeteként tartják számon a KUNTZ által kifejlesztett vizes kétfázisú technológiát, amely a legveszélyesebb oldószert alkalmazza katalizátor fázisként.⁸⁸ Az 1984-ben elindított és napjainkban is működő Ruhrchemie/Rhône-Poulenc eljárással^{93, 94} (54. ábra, 5. melléklet) évente több mint 300 000 tonna butiraldehidet termelnek minimális katalizátorvesztéssel. Ebben az esetben szerencsésen párosul a propilén magasabb és a butiraldehid alacsonyabb



54. ábra A Ruhrchemie/Rhône-Poulenc eljárás

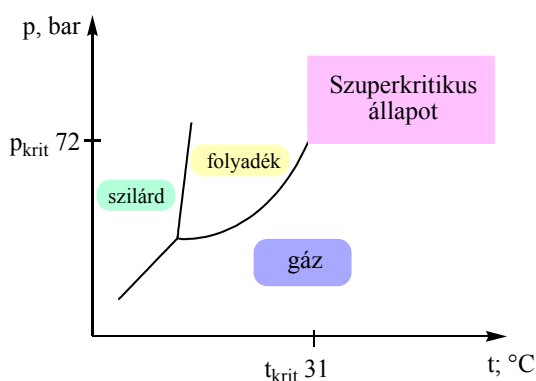
vízoldhatósága; azonban az eljárás tágabb alkalmazhatóságát korlátozza, hogy a magasabb szénatomszámú olefinek már kevésbé képesek beoldódni a katalizátort tartalmazó fázisba.⁹⁵ A 70-es évek óta a vizes fémorganikus kémia robbanásszerű fejlődésen ment keresztül és a reakciók széles skálájának (oxidáció,⁹⁶ hidrogénezés,⁹⁷ C-H aktiválás,⁹⁸ metatézis⁹⁹, Heck-reakció¹⁰⁰, keresztkapcsolási reakciók¹⁰¹ stb.) vizes változatait sikeresen megvalósították.

A két- vagy többfázisú szintézisekben a katalizátorok újrahasznosítására kiválóan alkalmasak a fluoros oldószerek.^{102, 103} Fluoros fázisnak nevezzük a perfluorozott oldószereket és vegyületeket tartalmazó fázisokat. Számos vegyület fluorofillé tehető fluoros csoport rákapcsolásával, így kémiaiilag inert és termikusan is stabil oldószerek állíthatók elő. Hátrányuk, hogy egyes képviselőik perzisztensek,¹⁰⁴ azaz a természetben évezredekig is fennmaradhatnak, továbbá toxikusak mint pl.: a perfluorooktánsav.¹⁰⁵ Úgy vélik továbbá, hogy az alacsony forráspontú perfluorozott szénhidrogének felelősek a sztratoszférikus ózon bomlásáért, így az ózonréteg vékonyodásáért.¹⁰⁶ Mindenképp megemlítendő, hogy termikus

degradációjuk során toxikus anyagok keletkezhetnek, ez a bomlás azonban csak igen magas hőmérsékleten következik be, a legtöbb reagens és katalizátor bomlaspontja felett.

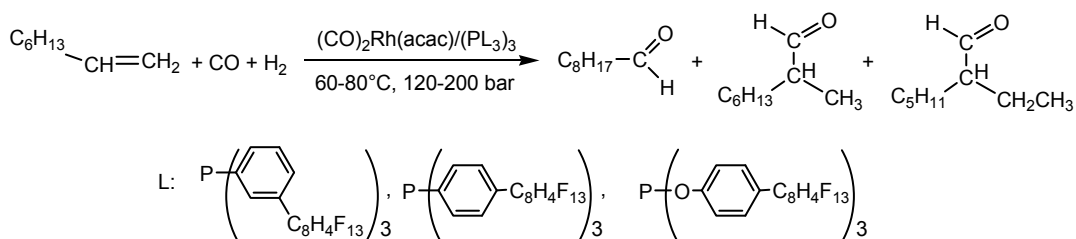
Ha a vizes kétfázisú rendszerben alkalmazott ródiumkatalizátor trisz-*m*-szulfonált-trifenil-foszfin (TPPTS) ligandumjait fluorofil csoportokkal helyettesítjük, megvalósíthatjuk a fluoros kétfázisú katalízist. HORVÁTH és munkatársai komoly eredményeket értek el a decén-1 toluol/C₆F₁₁CF₃ kétfázisú hidroformilezése terén, ahol [HRh(CO)(P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃)]₃ katalizátor segítségével minimálisra csökkentették a ródiumvesztést.⁷ A vizes rendszerrel szemben hidrofób szubsztátok esetében is használható, mivel az aldehid termék kevésbé oldódik a fluoros fázisban, mint az olefin.

Környezetbarát reakcióközegként napjainkban egyre nagyobb teret hódítanak a szuperkritikus állapotban lévő anyagok, ezek között is különösen a szuperkritikus szén-dioxid (scCO₂, 55. ábra). Alternatív oldószerként LEITNER és munkatársai alkalmazták az okt-1-én



55. ábra. A szén-dioxid fázisdiagramja

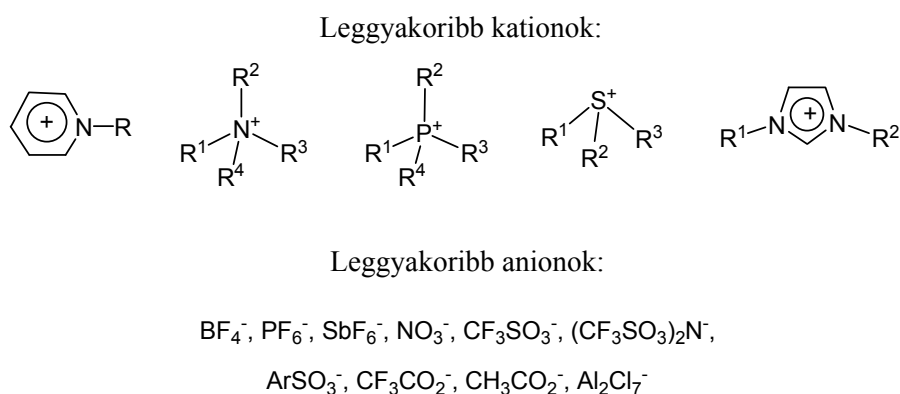
perfluorozott foszfinligandumokkal módosított ródium katalizált hidroformilezésében (56. ábra).¹⁰⁷ A scCO₂ előnye, hogy nem mérgező, nem gyúlékony, a természetben viszonylag nagy mennyiségben megtalálható, sűrűsége és oldékonysági tulajdonsága a hőmérséklet és a nyomás változtatásával szabályozható. A gázokkal jobban elegyedik, mint



56. ábra Hidroformilezés szuperkritikus szén-dioxidban

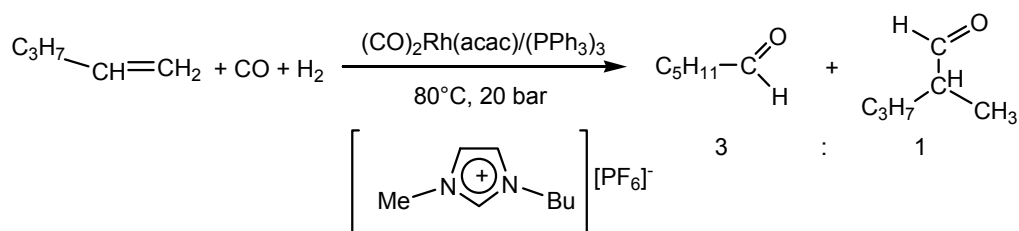
más oldószer. Hátránya a nagy nyomás és az ebből következő költségnövekedés. Hátránya továbbá, hogy egyes reagensekkel reakcióba léphet, így inert közegként nem minden esetben használható.¹⁰⁸ Reakcióképessége viszont szerencsésen kihasználható, ha az adott rendszerben mint oldószer és mint reagens is szerepel.¹⁰⁹

A $scCO_2$ mellett az ionos folyadékokat mint alternatív oldószereket az elmúlt évtizedekben több fontos reakcióban (hidrogénezés,¹¹⁰ oxidáció,¹¹¹ metatézis,¹¹² polimerizáció¹¹³, Heck-reakció,¹¹⁴ Suzuki-kapcsolás¹¹⁵ stb.) is sikeresen alkalmazták. Összetételük, ahogy azt nevük is mutatja, olyan ionpárokból álló anyagok (57. ábra), amelyek szobahőmérsékleten folyadék halmazállapotúak. Gőznyomásuk nem, vagy csak alig mérhető, ezért nagy vákuumban is használhatók és segítségükkel a oldószerek okozta légszennyezés jelentősen csökkenthető. PARSHALL és munkatársai a $[Et_4N^+][SnCl_3^-]$ -t elsőként alkalmazták az etilén platina katalizált hidroformilezésében.¹⁹ Ródiomos változatát (58. ábra) 1995-ben



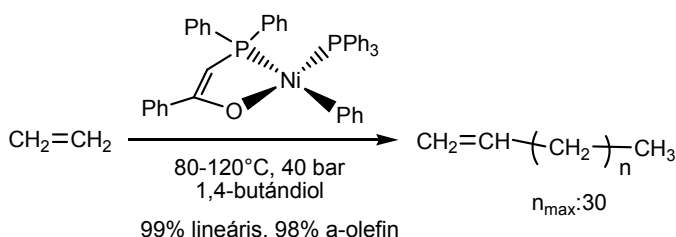
57. ábra. Az ionos folyadékok leggyakoribb anionjai és kationjai

CHAUVIN dolgozta ki a toluolban vezetett reakciónál ($KCF=297h^{-1}$ KCF: Katalitikus ciklus-frekvencia, angolul TOF: turnover frequency) is magasabb ($KCF=333h^{-1}$) katalizátor aktivitás mellett.¹¹⁶ Megjegyzendő, hogy a Rh katalizátor alkalmazása ellenére az egyenes-/elágazóláncú termék-arány (továbbiakban n/i) a Co katalizátorra jellemző 3:1 értéket mutatta, és csak 1,1'-bisz-(difenil-foszfanyl)-kobaltocénium-hexafluorofoszfát adagolás hatására sikerült 16.2:1 értékre javítani.¹¹⁷



58. ábra Hidroformilezés ionos folyadékban

A szerves komponensek alacsony vízdíszíthetőségára megoldást jelenthet az alkoholok, diolok és poliolok alternatív oldószerként történő felhasználása. A megfelelő szénatom- és poláros hidroxil csoportszám változtatásával könnyen testreszabható reakcióközeghez juthatunk. Ennek egyik kiváló példája a KEIM által felfedezett és 1977-ben indított SHOP (Shell Higher Olefin Process, 6. melléklet) eljárás, amely etilén oligomerizációjával, 1,4-butaándiolban nagyobb szénatomszámú olfeineket állít elő Ni-katalizátor jelenlétében (59. ábra).^{118, 119} A katalizátor elválaszthatóságát az etilén magas és az oligomerek alacsony oldhatósága biztosítja. Az előállított oligomer évi mennyisége több, mint 250 000 tonna.



59. ábra. SHOP eljárás

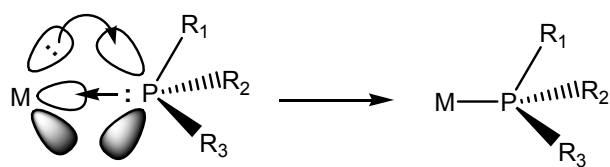
A dimetil-karbonát (továbbiakban DMC) biztonságos, nem mérgező, nem korrozív alternatív oldószer és acilezőszer. Hagyományos előállításának alapanyaga az erősen mérgező foszgén, azonban előállítható a MeOH oxidatív karbonilezésével is réztartalmú katalizátor jelenlétében, ahol a metil-alkohol mint reagens, és mint oldószer is szerepel.¹²⁰

Megemlítendő, hogy az eddig tárgyalt alternatív közegek nem minden esetben csak önmagukban, hanem megfelelő kombinációban biztosítják az adott komponensek/fázisok hatékony elválaszthatóságát. Ilyen gyakran alkalmazott eset a *sc*CO₂ – ionos folyadék oldószerpár, melyben például a metil-alkohol elegyedik az ionos folyadékkal. Amikor azonban megfelelő hőmérsékleten és nyomáson szén-dioxiddal telítjük az oldatot fázisszétválást tapasztalhatunk: a felső fázis lényegében metil-alkoholt, az alsó pedig ionos folyadékot tartalmaz.¹²¹

A fent említett kétfázisú katalitikus rendszerek működésének alapfeltétele, hogy az alkalmazott – legtöbbször átmenetifém – katalizátor olyan ligandummal rendelkezzen, amely biztosítja az adott fázisban történő oldhatóságot. Erre a mindennapi gyakorlatban a legalkalmasabbak a foszfinligandumok, hiszen három variálható szubsztituensüknek köszönhetően tulajdonságaik könnyen módosíthatók, befolyásolhatók.

2.2 Vízoldható foszfinligandumok

A foszfinok egyik legfontosabb felhasználási területe az átmenetifém-katalízis, amelyben kiváló komplexképző tulajdonságuknak köszönhetően kulcsszerepet játszanak. A foszfin nemkötő elektronpárja miatt egy 2 elektront donáló σ donor – π akceptor molekula. Fémekhez való kötődésekor a foszfor a magános elektronpárral a fém szabad d-pályájára koordinál, míg a viszontkoordináció a megfelelő szimmetriájú fém d- és a foszfor σ^* pályája közti kölcsönhatáson alapul (60. ábra). A kötődés miatt tehát a ligandum alapvetően meghatározza a katalizátor jellemzőit. Egyrésztől bázicitási tulajdonságaival (elektronikus és



60. ábra Foszfinligandum kölcsönhatása a fémkomplexben

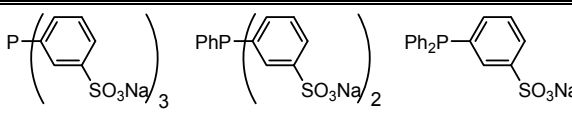
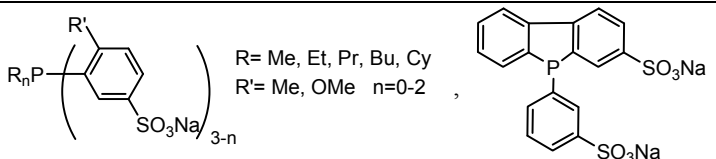
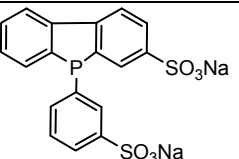
szterikus hatás) befolyásolja a komplexekben a fém és a foszfin közötti kapcsolatot,¹²² így döntő hatással van a katalizátor és a szubsztrát reakciójának kimenetelére, másrésztől a foszforon található szubsztituensek funkcionalitása magának a katalizátornak az oldhatóságát is meghatározza. Ezen két kulcsfontosságú jellemző változtatásával, sőt finomhangolásával nemcsak a kétfázisú rendszerben történő alkalmazhatóságot, hanem az adott rendszeren belüli katalitikus reakció kimenetelét is szabályozhatjuk. Megjegyzendő, hogy a foszfinok nukleofil és Lewis-bázis sajátosságuknak köszönhetően manapság egyre gyakrabban kerülnek előtérbe az organokatalízis területén is. Megfelelő alternatív oldószer és egy jól tervezett ligandumot hordozó katalizátor kombinációjával nemcsak a reakció hatékonysága növelhető, hanem a folyamatban fellépő katalizátorveszteség is jelentősen csökkenthető. Mint már említésre került, az alternatív oldószerek közül a leginkább környezetbarát a víz, így a benne oldható ligandumok fejlesztése napjaink egyik fontos kutatási területe. A leggyakrabban alkalmazott funkciós csoportokat, amelyek vízoldhatóvá tehetik a foszfinokat, a 4. táblázatban foglalom össze.^{123, 124} A felsoroltak közül a legszélesebb körben használt ligandumok az egy-, vagy több szulfonált aromás gyűrűt tartalmazó aril-foszfinok. Lewis-bázicitásuk azonban az aromás gyűrű elektronsűrűségének köszönhetően lényegesen elmarad a trialkil-foszfinokétól, így gyengébben kötődnek az átmenetifémhez. Triaril-foszfinok esetében tehát a komplexek stabilitása kisebb, azonban ez olyan esetekben, amikor a katalitikus ciklusban az aktív speciesz egy foszfin-molekula disszociációjával jön létre, előnyként mutatkozik.

4. táblázat Vízoldható funkciós csoportok

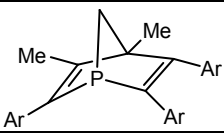
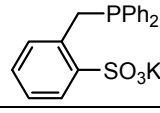
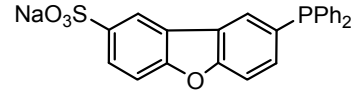
Név	Képlet
Szulfonát	$-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$
Ammónium	$-\text{NR}_3^+$, $-\text{NH}_3^+$
Karboxil és karboxilát	$-\text{COOH}$, $-\text{COONa}$
Szénhidrát	$-\text{C}_6\text{H}_9\text{nO}(\text{OH})_n$
Foszfónium és foszfonát	$-\text{P}^+\text{R}_3$, $-\text{P}(=\text{O})(\text{OR})_2$, $-\text{P}(=\text{O})(\text{ONa})_2$
Hidroxiálkil és poliéter	$-\text{OH}$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

Első változatukat, a monoszulfonált-trifenil-foszfint (továbbiakban TPPMS) CHATT és munkatársai állították elő 1958-ban,¹²⁵ majd JOÓ alkalmazta vizes közegben vezetett $\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2$ ¹²⁶ alapú hidrogénezési reakciókban.^{126, 127} Legfontosabb képviselőjük a TPPTS, ami a már említett Ruhrchemie-Rhône/Poulenc eljárás hatékony liganduma. Kiindulási vegyülete a trifenil-foszfin, a Union Carbide alkoholokat előállító hidroformilező katalizátorának komponense. A TPPTS elektronikus és szterikus tulajdonságai nagyon hasonlóak a trifenil-foszfinéhoz, ³¹P-NMR eltolódásuk is közel azonos, ligandumként mégis különbözőképpen viselkednek. Nagynyomású NMR vizsgálatokkal kimutatták például, hogy – vizes közegben foszfinra nézve – a $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ disszociációs energiája 11 ± 1 kcal/mol értékkel magasabb, mint a $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ disszociációs energiája toluolban.¹²⁸ Oxigénre érzékenyebb, és vízben Rh(III) jelenlétében katalitikusan oxidálódik.¹²⁹ A viszonylag könnyű előállíthatóságot szem előtt tartva az elektronikus és szterikus tulajdonságok megváltoztatása érdekében az aromás gyűrűn szulfonált monofoszfinok széles választékát szintetizálták, melyeknek főbb képviselőit a 5. táblázatban foglaltam össze. A

5. táblázat Fontosabb szulfonált aromás vízoldható foszfinligandumok

Ligandum	Előállító
 <p>TPPTS TPPDS TPPMS</p>	KUNZ, JOÓ ¹³⁰⁻¹³²
 <p>$\text{R}_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_{3-n}$ $\text{R} = \text{Me, Et, Pr, Bu, Cy}$ $\text{R}' = \text{Me, OMe}$ $n=0-2$, </p>	HoechstAG ^{133, 134}

5. táblázat folytatás

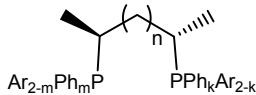
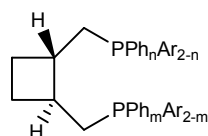
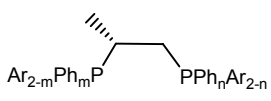
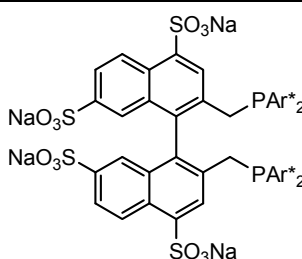
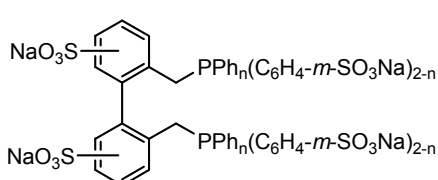
$R_nP\left(\text{C}_6\text{H}_3(\text{F})(\text{SO}_3\text{Na})\right)_{3-n}$	$R = p\text{-F-C}_6\text{H}_4 \quad n=0-2$	FELL ¹³⁵
$P\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{K}\right)_3, \quad R'RP\left(\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{K})_2\right)$	$R=R'=\text{Ph}, 3\text{-Py}; R=\text{H}, R'=\text{Ph}, \text{Ar}$ $R=2\text{-Py}, \text{Ph}; R'=\text{Ar}^*$ $R=\text{CH}_2\text{Ph}, {}^n\text{Bu}; R'=\text{Ar}^*$ $\text{Ar}=2,4\text{-(SO}_3\text{K)}_2\text{C}_6\text{H}_3$	STELZER ^{5, 136-138}
$R'RP\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{M}$	$R=R'=\text{Ph}, 3\text{-Py}, R=\text{H};$ $R'=\text{Ph}, R=2\text{-Py};$ $M=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$	ExxonChemical ¹³⁹
$R'RP\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{M})_2$	$R=R'=\text{Ph}, M=\text{Li}, \text{K}$ $R'=\text{H}, R=\text{Ph}, M=\text{K}, \text{Na}$	Shell ^{43, 140, 141}
	$\text{Ar}=p\text{-SO}_3\text{Na-C}_6\text{H}_4$	HERRMANN ¹⁴²
$P\left[\left(\text{CH}_2\right)_n\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\right]_3$		HANSON ¹⁴³
$P\left[\text{C}_6\text{H}_4\left(\text{CH}_2\right)_n\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\right]_3$		HANSON ^{144, 145}
		ROUNDHILL ¹⁴⁶
$\text{Ph}_nP\left(\text{C}_6\text{H}_3(\text{R}')(\text{R}'')(\text{SO}_3\text{Na})\right)_{3-n}$	$R'=R''=\text{Me}, n=0-2$ $R'=\text{H}, R''=\text{OMe}, n=0-2$	BAKOS ¹⁴⁷
		LEEUVEN ¹⁴⁸
$R_2P\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{SO}_3\text{M}, \quad \text{PhP}\left[\left(\text{CH}_2\right)_4\text{SO}_3\text{Na}\right]_2$	$R=\text{Ph}, n=2-4, M=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ $R=\text{Et}, n=2, M=\text{Na}$	Shell ⁴³

különböző új szerkezetek és a molekulába beépített változatos szubsztituensek ellenére csak csekély eredménnyel sikerült a normál-tributil-foszfin bázicitását megközelítő változatot szintetizálni. HANSON és munkatársai ígéretes eredményeket értek el a foszforatom és az aromás gyűrű közé beékelte 1, 2, 3 és 6 metilén-csoportot tartalmazó alkilancok alkalmazásával.¹⁴³ Ezzel a módosítással jól közelíthető a $P({}^n\text{Bu})_3$ Lewis-bázicitása, így a ligandumok erősebb elektronküldők, kevésbé hajlamosak a disszociációra, és a katalizátort jobban képesek a poláros fázisban tartani. Megemlítendő, hogy a Shell kutatói elsőként próbálkoztak olyan

módosítással, amelyben a vízdoldható csoport nem az aromás gyűrűn, hanem az elektron-sűrűséget növelő alkillánc végén található.⁴³

Az optikailag nagy tisztaságú anyagok előállítása terén talán az eddigieknél is fontosabb a királis vízoldható kétfogú ligandumok fejlesztése során a szulfonált aromás gyűrűt tartalmazó vegyületek szintézisét részesítették előnyben. Fontosabb képviselőiket az 6. táblázatban foglalom össze. Ezekben az esetekben a bázicitás növelésére több lehetőség adódik, tekintettel arra, hogy a két foszforatom között legtöbbször etilén-, propilén-, vagy butilén-csoportok (ill. ezek szubsztituált származékai) helyezkednek el. Közülük a különböző, szintén az aromás gyűrűn szulfonált Chiraphos-, DIOP-, BDPP- és Prophos-származékokat AMRANI, SINOUE és BAKOS vizsgálta Rh-katalizált vizes/szerves kétfázisú aszimmetrikus hidrogénezésben. Segítségükkel a különböző telítetlen karbonsavszármazékok redukciója során 88%-os enantiomer tisztaságot kaptak és sikeresen újrahasznosították mind a ródiomot, mind pedig az optikailag aktív ligandumot.¹⁴⁹

6. táblázat Fontosabb szulfonált kétfogú, királis vízoldható foszfinligandumok

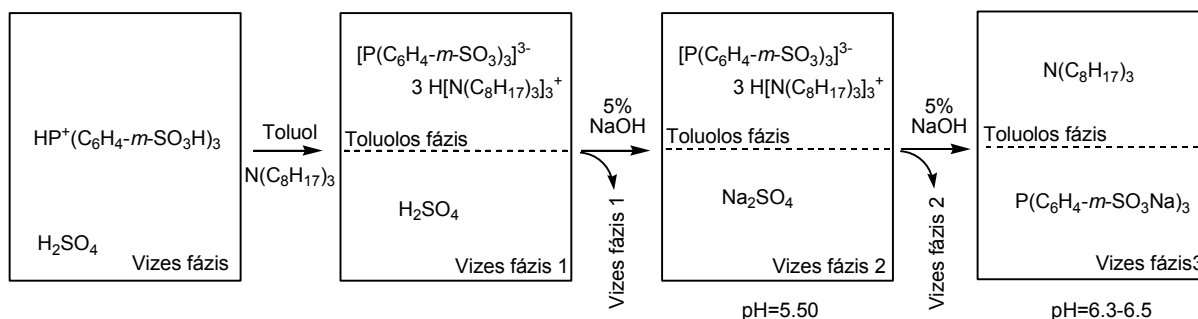
Ligandum			Előállító	
			SINOUE, BAKOS ¹⁴⁹	
n=0; m=0-1, k=0-1 S,S-Chiraphos n=1; m=0-1, k=0-1 S,S-BDPP	n=0-1; m=0-1 S,S-DIOP	n=0-1; m=0-1 R-Prophos		
		HERRMANN ¹⁴² Hoechst AG ¹⁵⁰		
Ar= -C ₆ H ₄ -m-SO ₃ Na BINAS-8	n=0,1 BISBIS			

Annak érdekében, hogy egy ismert katalitikus eljárásban kihasználjuk a vizes kétfázisú rendszerek kínálta előnyöket, a katalizátort egyrészt vízdoldhatóvá kell tenni, másrészt a lehetséges szubsztituensek szterikus és elektronikus paramétereinek változtatásával optimalni kell a reakcióhoz. Az egyszerű előállíthatóság figyelembevételével ennek legegyszerűbb módja a mono-, vagy dialkil-aromás foszfin szulfonálása. A vízdoldhatóságot a beépített

–SO₃Na csoport biztosítja, a foszfinon keresztül a katalizátor finomhangolására pedig az alkalmazott alkil-csoportok mennyiségének és minőségének változtatásával van lehetőség.

2.3 Szulfonált csoportot tartalmazó foszfinligandumok irodalmi előállítása

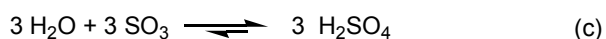
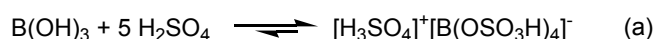
Az aromás gyűrűt tartalmazó vízdoldható mono- és difoszfinok előállítása az alapfoszfin direkt szulfonálásán alapul, amelyet különböző elválasztási és tisztítási lépések követnek. A legismertebb vízdoldható foszfin, a TPPTS előállítása KUNTZ nevéhez fűződik, aki 1974-ben szabadalmaztatta a trifenil-foszfin 20%-os óleumban 24 órán át 40°C-on végzett szulfonálási eljárását.¹³² A nyers reakcióelegy, amelyet hígítás után nátrium-hidroxiddal semlegesített, a nátrium-szulfát, a mono- és a diszulfonált foszfin mellett 75:25% arányban tartalmazta a célterméket és a katalízis szempontjából értéktelen triszulfonált-trifenil-foszfin-oxidot (továbbiakban TPPOTS). A TPPTS elválaszthatósága, a rendkívül magas (1.1 g/mL) vízdoldhatósága mellett, a nátrium-szulfát vizes metanolban mért kis oldhatóságán alapult.¹⁵¹ Az oxidmentesítést további vizes-metanolos mosásokkal lehetett elérni, ami végeredményben 95%-os tisztaságú TPPTS előállításához vezetett. HANSON a magasabb tisztaság elérése érdekében többszöri forró metanolos mosást követő acetonos kicsapást alkalmazott, azonban a technológia óriási oldószerigénye (kb. 500 mL metil-alkohol és 1 L aceton 10 g kiindulási foszfinra számítva) miatt költséges, továbbá a 3% oxid-tartalom alatti termék előállításához további 300-500 mL aceton:metanol:vizes (10:5:1) mosásra volt szükség.¹⁵² Ezt az oldószerigényes eljárást – jobb híján – újabb bázikus foszfinok előállításánál is alkalmazták.¹⁴³ A reakcióelegy feldolgozására HERRMANN egy merőben új eljárást közölt, amely az óleumban oldott foszfin vizes hígítása utáni, triizooktil-aminnal (továbbiakban TIOA) segített fázistranszfer technikán alapult (61. ábra).¹⁵³



61. ábra Triizooktil-aminos fázistranszfer termékfeldolgozás

Lényege, hogy a tömény óleumos oldatot megfelelő arányban vízzel hígítja, majd toluolban oldott TIOA segítségével a szerves fázisba juttatja. További 5%-os NaOH-oldat hozzáadására végbemegy a tiriizooktil-amin nitrogénjének deprotonálódása, és a TPPTS a vizes fázisba visszaoldódva kevesebb, mint 5% oxid-tartalommal könnyen kinyerhető. Az eljárás előnye ugyan az alacsonyabb oldószerigény, azonban magasabb tisztasági fokhoz további, Sephadex-G15 gélen vezetett oszlop-kromatográfiás tisztítást ajánlottak.

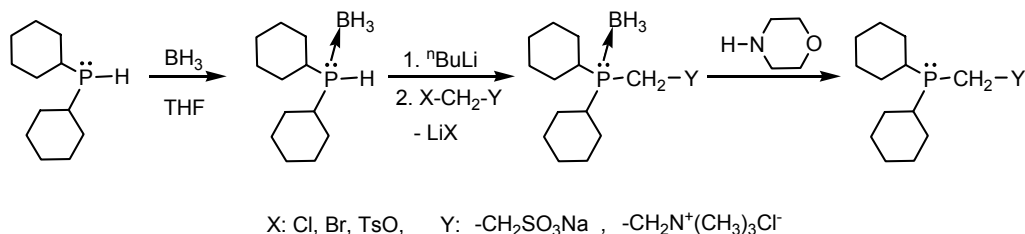
A TPPTS tisztítási módszereinek fejlesztése mellett a terméktisztaságot az oxidképződés visszaszorításával próbálták tovább növelni. BARTIK és munkatársai ^1H - és ^{31}P -NMR vizsgálatai kimutatták, hogy a trifenil-foszfin 144 órás erélyes szulfonálása során már az első 30 órában, a diszulfonált termék mellett mérhető mennyiségben jelen van a TPPOTS, amelynek végső aránya a reakció előrehaladtával KUNTZ korábbi eredményeinek megfelelően elérheti a 25%-ot. A foszfor oxidálhatósága magános elektronpárjának blokkolásával megakadályozható. Szintén HERRMANN nevéhez fűződik a trifenil-foszfin első szupersavas körülmények közötti elektrofil szubsztitúciójának kidolgozása.¹⁵⁴ A bórsav felhasználásával előállított reakcióközegben keletkező $[\text{H}_3\text{SO}_4]^+$ kation (62. ábra/(a)) kvantitatíve protonálja foszfort, és a keletkező kvaterner foszfónium-só már ellenáll az oxidációnak (62. ábra/(b)). A reakcióban keletkező víz óleum hozzáadásával kénsavvá alakítható (62. ábra/(c)), ami szimultán továbbreagál a bórsavval és növeli a protonáló ágens koncentrációját. A eljárás további előnye, hogy a szulfonálás foka a reakcióhőmérséklettel és a rendszer oldott kén-



62. ábra Vízoldható foszfinok előállítása szupersavas közegben

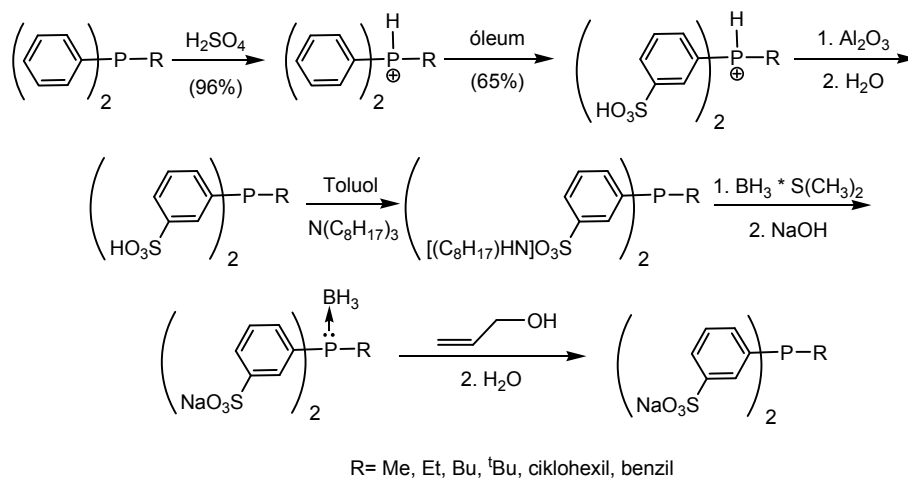
trioxid koncentrációjával könnyen szabályozható. Például a TPPDS képződéséhez elegendő 48 óra és 58°C hőmérséklet, TPPTS képződéséhez már 30% SO_3 felesleg és 72 óra reakcióidő szükséges. Egy új metatézis katalizátor-ligandum, a nátrium-diciklohexilfoszfino-etánszulfonát szintézisének a nemkötő elektronpár blokkolására elsőként GRUBBS és munkatársai borán védőcsoportot alkalmaztak (63. ábra).¹⁵⁵ A többlépéses szintézisben a borán komplex kialakítása 90%-os, a lítiálás és alkízelzés 67%-os (a termék a keletkező lítium-bromid sótól diklórmétános extrakcióval választható el), a borán védőcsoport eltávolítása morfolinnal viszont csak 15%-os hozammal zajlik. A eljárás sikeresnek bizonyult difunkcionalizált alkil-foszfinok előállításra is, de izolálásuk nehezebb a

monofunkcionalizált változataikénál. Az ígéretes módszer hátránya, hogy az össztermelés az utolsó lépés miatt 9%-ra csökken és több, körültekintően tisztított segédanyagot kell alkalmazni, ami jelentős költségnövekedéssel jár.



63. ábra Vízoldható foszfinszintézis során védőcsoport segítségével

BOCHE a foszfor védelmére szintén borán addukt alkalmazását javasolta, de nem elsődlegesen a képződő oxid mennyiségének visszaszorítása, hanem a keletkezett termék könnyebb eltarthatósága érdekében (64. ábra). ³¹P-NMR vizsgálatai (miszerint az alapfoszfint 96% kénsavban oldva ³¹P-NMR eltolódásuk 20-30 ppm-el nő) igazolták, hogy a protonálódás végbemegy, és megvédi a foszfort az oxidációtól. Érdeemes megjegyezni, hogy ezt csak egy szingulett jelet eredményező ³¹P{¹H}-NMR méréssel igazolták, noha egy ³¹P-NMR felvétellel a P-H kötés, azaz az összes foszfor protonálódása bizonyítható lett volna. A továbbiakban a reakcióelegyhez adott 65% óleum, már csak az elektrofil szubsztitúcióért felel és véleménye szerint nem okoz oxidképződést.¹⁵⁶ A módszer hátránya egyrészt, hogy a védőcsoport felvitele és eltávolítása több abszolútizált segédanyag (allil-alkohol) és oldószer (pl.: 1-butanol) alkalmazását teszi szükségessé, másrészt a ligandum felszabadítása adott esetben időigényes, akár 16 óra is lehet.



64. ábra Vízoldható alkilfoszfinok előállítása borán-addukton keresztül

A ligandum és az átmenetifém-komplex különböző reaktivitása, egyszerűbb kristályszerkezete és spektroszkópai jellemzői miatt az aromás gyűrűn *para*-helyzetben szulfonált ligandumok fejlesztése is előtérbe került. Káliumsóiknak előállítására STELZER dolgozott ki eljárást, melynek során a foszfin hidrogénjeit erősen bázikus közegben (DMSO/szilárd KOH) a *p*-F-C₆H₄-SO₃K fluoratomjai segítségével szubsztituálták, miközben KF keletkezik.¹³⁷ Noha a szintézismódszer nem tartalmaz védőcsoportot és a bifunkciós F-C₆H₃-2,4-(SO₃K)₂ segítségével többszörösen szulfonált származékok is előállíthatók, a rendkívül mérgező PH₃ jelenléte miatt veszélyes. Az eljárást NOVAK feljesztette tovább: a PH₃-t difenil-klór-foszfinnal helyettesítette, a célterméket THF-ben izolálta és vizes átkristályosítás után analitikai tisztasággal, 62-65% hozammal nyerte ki.¹⁴¹

Összefoglalva tehát, az irodalomban 2008-ig a szulfonált foszfinok előállítására ki fejlesztett módszerek közül legfontosabbak az aromás gyűrű direkt szulfonálásán alapuló eljárások, azonban a melléktermékként keletkező oxid eltávolítása, közel azonos vízdoldhatóságának köszönhetően, nehézkes. A védőcsoportok bevezetése ugyan megóvjá a foszfort az oxidációtól, ám alkalmazásuk a segédanyagigény miatt költségnövelő hatású.

2.4 Célkitűzések

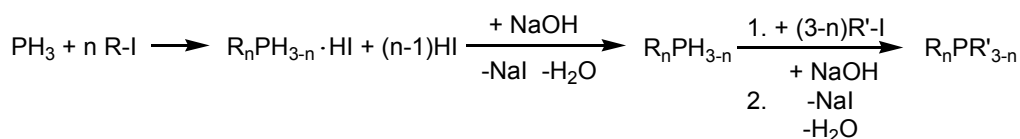
A ródium katalizált vizes kétfázisú hidroformilezés alapján intenzív ipari kutatások folytak egy olcsóbb Co alapú kétfázisú eljárás kifejlesztésére. Az eddigi vizsgálatok, amelyek a kobalt-karbonileket az irodalomból jól ismert TPPTS segítségével tették vízdoldhatóvá, igazolták, hogy a tisztán triaril-foszfin bázicitása nem elegendő a kívánt katalizátor-elválasztás megvalósításához. Doktori kutatásaim egyik célkitűzése volt, hogy kevesebb segédanyag felhasználásával, olyan erősebb Lewis-bázicitású foszfinokat állítsak elő, melyek szubsztituensei a kívánt alkalmazási területhez igazítva viszonylag egyszerűen hozzáférhetők és könnyen variálhatók.

2.5 Vízdoldható alkil-bisz-(*m*-szulfonált-fenil)- és dialkil-(*m*-szulfonált-fenil)-foszfinok előállítása pH-kontrollált fázisszeparációval

A bázicitás szabályozhatóságát és az egyszerű előállíthatóságot szemelőtt tartva, olyan módszert kellett kifejleszteni, amelyben a foszforatom elektronsűrűségéért felelős szubsztituensek mennyisége és minősége könnyen változtatható, valamint a vízdoldhatóságért felelős csoport bevitelének legegyszerűbb módja, a direkt szulfonálás alkalmazható. Utóbbi

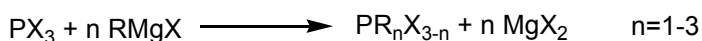
azonban azzal a megkötéssel jár, hogy a molekulának egy- vagy két aromás gyűrűt kell tartalmaznia.

Régóta ismeretes, hogy a rendkívül mérgező PH_3 alkil-halogenidekkel – különösen jodidokkal – kvaterner foszfónium-sókat képez.¹⁵⁷ Ezzel a módszerrel a primer és szekunder – akár aril – foszfinok is kvaterner sóvá alakíthatók, majd a foszfónium sót nátrium-hidroxiddal deprotonálva a kívánt tercier foszfinhoz juthatunk (65. ábra).¹⁵⁸ Tercier foszfinokat foszfor-trihalogenidből (PX_3 , $\text{X}=\text{Cl}$, Br) szerves lítiumvegyületekkel is előállíthatunk, melléktermékként LiX keletkezik,¹⁵⁹ az alkil halogenidek (R-X) pedig fém nátriummal és



65. ábra Tercier foszfinok szintézise alkil-halogenid felhasználásával

foszfor-trihalogeniddel szintén a kívánt trialkil származékot eredményezik.¹⁶⁰ A tercier foszfinok szintéziséhez – a mérgező foszfint mellőzve – a legelterjedtebben használt kiindulási anyagok a foszfor-triklorid és foszfor-tribromid. A bennük található három kötés könnyen bontható és foszfor–szén kötésre cserélhető. Az új P-C kötés kialakításának legkézenfekvőbb módja, ha a PX_3 molekulát a megfelelő Grignard-vegyülettel (R-Mg-X)¹⁶¹ reagáltatjuk, ami MgX_2 só képződése mellett desztillációval könnyen tisztítható termék keletkezéséhez vezet (66. ábra). A különböző szubsztituensek kialakításában a módszer nagy variációs lehetőséget biztosít, attól függően, hogy hány ekvivalens Grignard-reagenst alkalmazunk. Így előállíthatunk mono- (RPX_2), di- (R_2PX), és trisubsztituált (R_3P) termékeket is. Ezek kombinációjával és a megfelelő reakciókörülmények helyes megválasztásával RPX_2 és $\text{RR}'\text{PX}$ alapon vegyes tercier foszfinok (RPR'_2 , $\text{RR}'\text{PR}''$) is nyerhetők.¹⁶²



66. ábra Foszfinok kialakítása foszfor-halogenidből

Az irodalomból a fentiekén kívül több új foszfor–szén kötés kialakítására alkalmas módszer is elérhető, de egyszerűsége és a szubsztituensek variálhatósága miatt vizsgálataimhoz a Grignard-reagenseken alapuló eljárást választottam. Az új ligandumok szintéziséhez első lépésben klór-difenil-foszfin ($\text{Ph}_2\text{P-Cl}$) és diklór-fenil-foszfin ($\text{Cl}_2\text{P-Ph}$)

vegyületekből előállítottam a megfelelő difenil-alkil- ($\text{Ph}_2\text{P-R}$, **1a-c**) és diakil-fenil-foszfint ($\text{R}_2\text{P-Ph}$, **7a-c**) (67. ábra, $\text{R}=\text{Me}$, ^nBu , Cp), melyekhez a kiindulási foszfor- és alkil-halogenidek a kereskedelemből könnyen beszerezhetők. A szintézisek pontos leírását az 2.7.1. és 2.7.2. fejezetben, a termékek NMR spektumait a 7. mellékletben ismertetem.

$$\text{Ph}_n\text{PCl}_m + \text{R-Cl} \xrightarrow[\text{Mg, -MgCl}_2]{\text{Et}_2\text{O}} \text{Ph}_n\text{PR}_m$$

n	m	R	termék	$^{31}\text{P-NMR}^*$
2	1	metil	metil-difenilfoszfin (1a)	-25.4
2	1	n-Butil	butil-difenilfoszfin (1b)	-14.9
2	1	ciklopentil	ciklopentil-difenilfoszfin (1c)	-1.96
1	2	metil	dimetil-fenilfoszfin (7a)	-44.1
1	2	n-Butil	dibutil-fenilfoszfin (7b)	-23.1
1	2	ciklopentil	diciklopentil-fenilfoszfin (7c)	3.4

* δ/ppm , CDCl_3 -ban

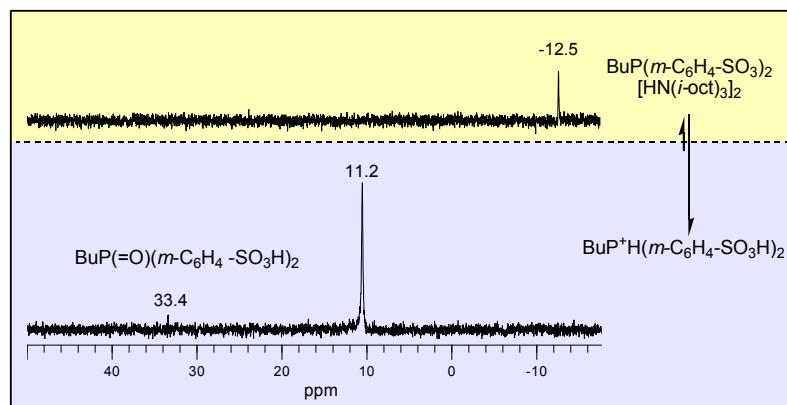
67. ábra Az alkil-bisz-fenil- és dialkil-fenil-foszfinok előállítása

Az előállított alapanyagok $^{31}\text{P-NMR}$ eltolódásából arra következtethetünk, hogy bázicitásuk jóval nagyobb, mint a trifenil-foszfiné (-5 ppm), sőt a **7a** esetében (-44.1 ppm) még a normál-tributil-foszfinénál (-31 ppm) is nagyobb lehet. A **1c** és **7c** származékokkal kapcsolatban mindenképp megemlítendő, hogy a kémiai eltolódást nemcsak a szubsztituensek $\pm I$ effektusa, hanem térszerkezete is befolyásolhatja. Ezt a cikloalkil származékok esetében GRUBBS a nátrium-diciklohexilfoszfino-etánszulfonát (DCHE) segítségével a *trans*- $\text{Pd}(\text{DCHE})_2\text{Cl}_2$ komplexen keresztül igazolta: a DCHE $^{31}\text{P-NMR}$ eltolódása -2.9 ppm, szterikusan a triciklohexil-foszfinhoz hasonló, de annál jóval erősebb $+I$ effektussal rendelkezik.¹⁵⁵

A TPPTS-szintézis¹⁵³ analógiájára elsőként az **1b** szulfonálását végeztem el. A szintelen, enyhén viszkózus folyadékot folyamatos hűtés közben 20% óleumba csepegtettem, majd 1 hétig szobahőmérsékleten kevertettem. A kezdetben szalmasárga oldat színe sötétbarnára változott és a reakció végéig változatlan maradt. Az oldatról 12 óra után felvett $^{31}\text{P-NMR}$ spektrum igazolta a protonált **1b** (d, 11.5 ppm, $J_{\text{P-H}}=505\text{Hz}$) és kis mennyiségben a szulfonált termék(ek) jelenlétét. +12 ppm eltolódásnál az utóbbi(ak)ra utaló összetett dublett jel feltehetőleg az egyszeresen- és a kétszeresen szulfonált termék protonált formájától származik. A mérést 168 óra reakcióidő után megismételve, tiszta spektrumot kaptam, amelynek egyetlen foszfor jele 11.9 ppm-nél (d, $J_{\text{P-H}}=520\text{Hz}$) nemcsak a tiszta diszulfonált

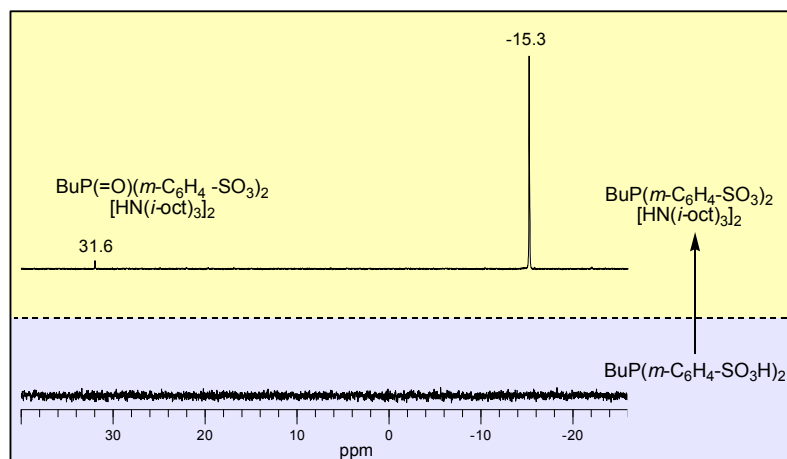
komponens jelenlétét igazolta, hanem alátámasztja BOCHE korábbi állítását, miszerint a protonálás hatékonyan véd az oxidációtól.

A feldogozást HERRMANN közleménye alapján terveztem elvégezni, azonban a vizes hígítás utáni szerves (toluol/TIOA) extrakció eredménytelen volt, a javasolt elválasztási-tisztítási lépések során nem sikerült a terméket izolálni. A sikertelenség okának kiderítésére elsőként az egyes fázisok ^{31}P -NMR vizsgálatát végeztem el, hogy a „hol az anyag?” kérdésre választ kapjak. Szerencsére hamar kiderült, hogy már az első lépésnél a keletkezett termék nagyrésze a vizes fázisban maradt, amit a 11.2 ppm eltolódásnál egy széles- és a toluol/TIOA fázisban -12.5 ppm-nél mért kis intenzitású foszforjel igazolt. Eszerint a vizes hígításnál a foszfor mellett a szulfo-csoportoknak is csak kis része képes deprotonálódni (68. ábra), amit

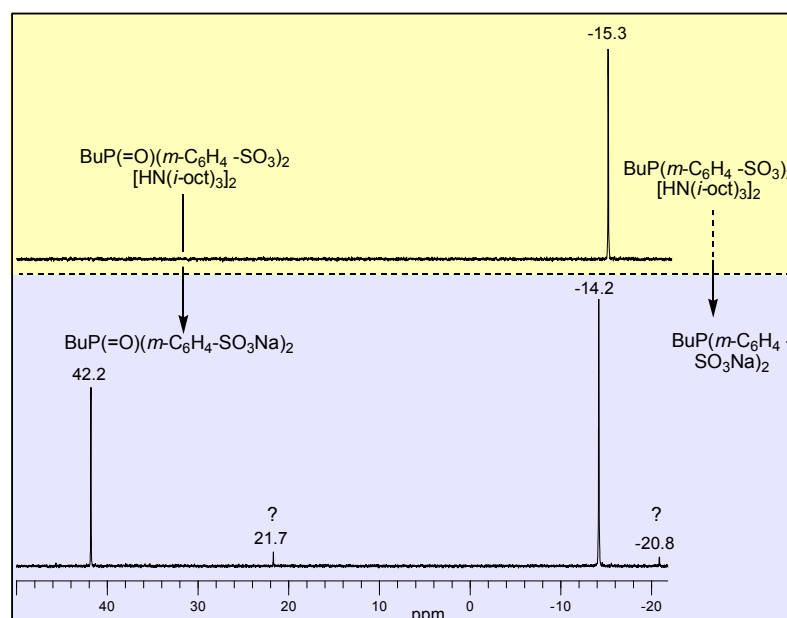


68. ábra Komponensmegoszlás vizes hígítás után, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR alapján, szerves fázis, vizes fázis

már az amin képes lenne a szerves szerves fázisba vinni, így a protonált forma változatlanul a vizes fázisban (hígítás után $\text{pH} \leq 1$) maradt. A tapasztalatok alapján kézenfekvőnek látszott, hogy a szerves extrakcióhoz teljes deprotonálásra van szükség. Erre az irodalmban javasolt 5-10% nátrium-hidroxid oldat felhasználása helyett, az óriási térfogatnövekedést megelőzve, a szilárd NaOH alkalmazása tűnt a legegyszerűbbnek. A finomra porított lúgot lassan, folyamatos hűtés mellett adagoltam a kétfázisú rendszerhez és a fázisok foszfintartalmát NMR spektroszkópiával ellenőriztem. Noha a deprotonálás jórészt már 2.0-es pH értéknél végbemegy, a hatékonyabb fázistranszfer és semlegesítés érdekében a pH-t 3.0-ra növeltem. A 69. ábra alapján jól látható, hogy a szulfonált foszfin ammónium-komplekként egészében a barnára színeződött szerves fázisba került. Az elszíntelenedett vizes fázis leválasztásával a keletkezett nátrium-szulfát eltávolítható a termék mellől. A toluolos fázist a maradék kénsav és a Na_2SO_4 hatékonyabb eltávolítása érdekében oxigénmentesített desztillált vízzel háromszor mostam, majd 5 m/m%-os nátrium-hidroxid oldat adagolásával, a

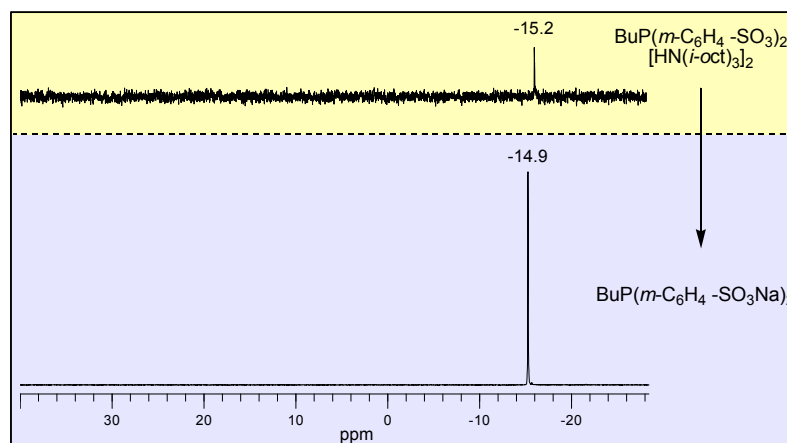


69. ábra Komponensmegoszlás 3.0-as pH-nál, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR alapján, szerves fázis, vizes fázis



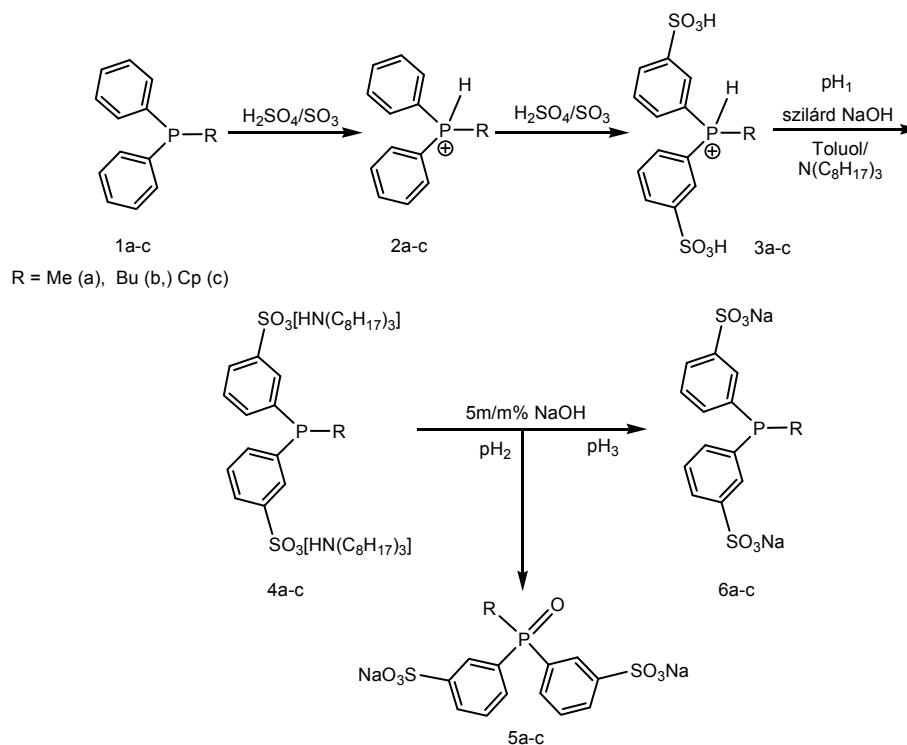
70. ábra Komponensmegoszlás 6.0-os pH-nál, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR alapján, szerves fázis, vizes fázis

fázisok folyamatos foszfortartalmának követése mellett tovább emeltem a reakcióelegy pH-ját. A 6.0-os értéket elérve látható, hogy az oxidálódott termék aminkomplexe elbomlott és teljes egészében beoldódott a vizes fázisba (70. ábra). Fontos megjegyezni, hogy a toluolos réteg ekkor elszíntelenedett, ami az oxid melletti egyéb szennyezők eltávolítását is jelenti. Ezt igazolhatja a vizes oldatban -20.8 és +21.7 ppm-nél megjelent két ismeretlen anyaghoz tartozó foszforjel. A szennyezőkkel együtt – érzékeny egyensúlyi rendszerről lévén szó – a termék vizes fázisba történő átoldódása is megkezdődött ami a későbbiekben sajnos veszteségként jelentkezett. Kézenfekvőnek látszott tehát, hogy a pH-érték további növelését egy ismételt fázisszétválasztás után folytassuk. További egy egységnyi pH növekedés alatt a termék extrahálódott és a szerves fázisban csak minimális mennyisége maradt (71. ábra). A

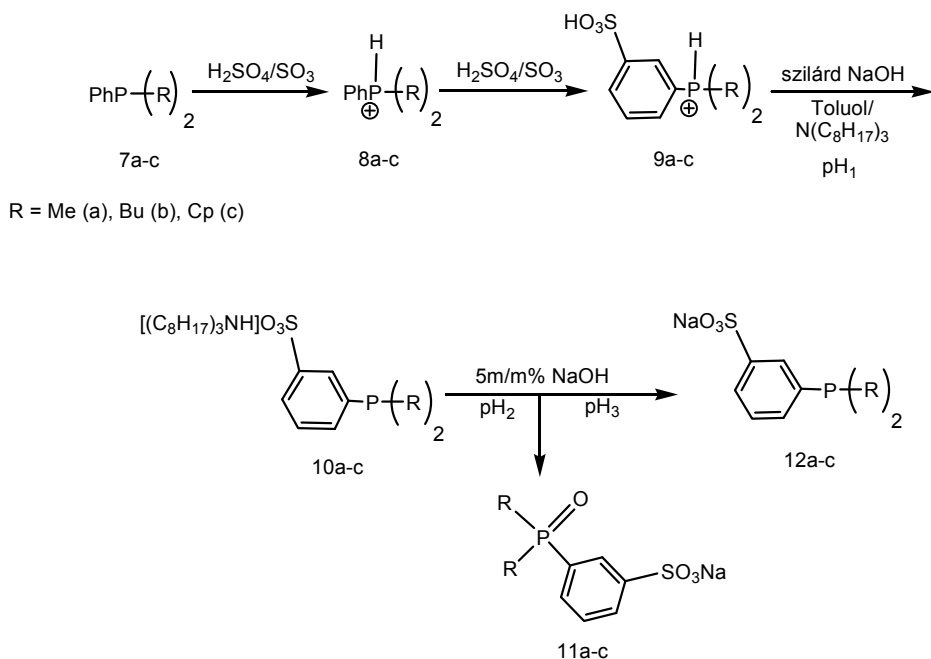


71. ábra Komponensmegoszlás 7.0-es pH-nál, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR alapján, szerves fázis, vizes fázis

vizes oldat bepárlása majd nagyvákuumban történő szárítása után a terméket fehér porként izoláltuk. A rendszer kémhatásának lépésenkénti változtatásával és a fázisok háromszori szeparációjával sikerült a butil-difenilfoszfin (**1b**) szulfonált változatát (**6b**) oxidmentesen 45% termeléssel előállítani. A fenti eredmények alapján a szulfonált alkil-difenilfoszfinok (**6a-c**) előállítására a 72. ábrán, a szulfonált dialkil-fenil-foszfinok (**12a-c**) szintézisére pedig a 73. ábrán bemutatott szintézisutat javasoltam.

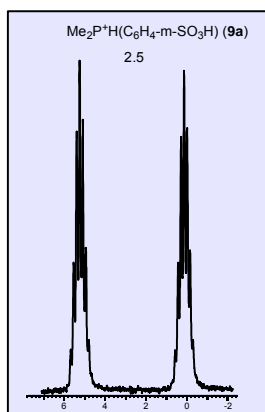


72. ábra Az alkil-bisz-(*m*-szulfonált-fenil)-foszfinok nátriumsójának előállítása. pH₁, pH₂ és pH₃ a fáziszeparációkhoz tartozó pH érték



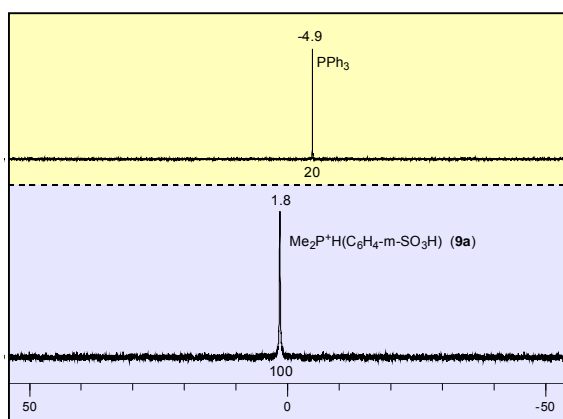
73. ábra A dialkil-(*m*-szulfonált-fenil)-foszfinok nátriumsójának előállítása. pH₁, pH₂ és pH₃ a fáziszeparációkhoz tartozó pH érték

Az eljárás hatékonyságának növelése érdekében olyan módszerre volt szükség, amely alapján nemcsak minőségileg, hanem mennyiségileg is meghatározható az egyes foszforkomponensek szerves/vizes megoszlása. A $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektroszkópia kvantitatív tulajdonságait kihasználva, egy belső standard használata bizonyult a legegyszerűbbnek, amelyet a szerves fázisban oldva, könnyen meggyőződhetünk az egyes komponensek „hollétéről”. A választás a toluolban nagyon jól oldható trifenil-foszfinra esett. A $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR alapján és trifenil-foszfin belső standard segítségével elvégzett eljárás-optimalizációt a dimetil-fenil-foszfin (**7a**) szulfonálásán keresztül mutatom be.



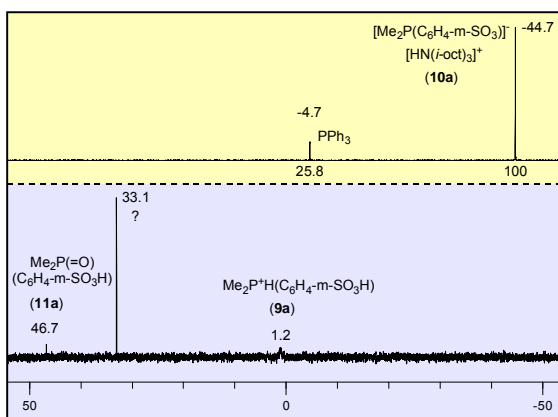
74. ábra
A 20% óleumos oldat ^{31}P -NMR spektruma

A 74. ábra a szulfonált **7a** közel 20%-os óleumos oldatának, mint nyers reakcióterméknek a protoncsatolt spektrumát mutatja. A 2.5 ppm eltolódásnál kapott egyedüli heptett-dublette jel ($J_{\text{P-H}}=516$ Hz, $J_{\text{P-CH}_3}=14.9$ Hz) igazolja, hogy a foszfor oxidációtól védett, protonált állapotban van (**9a**). Ezt az állapotot láthatóan a vizes hígítás, és a toluol/TIOA elegyítés után is megtartja, így a terméket a TPPTS-el ellentétben ilyen kémhatásnál nem lehet a szerves fázisba extrahálni. A felső fázisban csak a



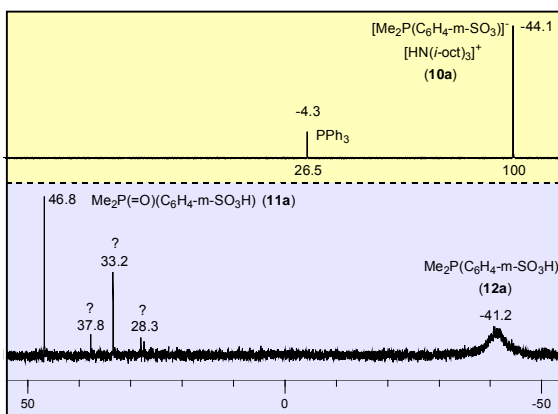
75. ábra

Vizes hígítás utáni elegyítés a szerves fázissal
■ szerves fázis, ■ vizes fázis



76. ábra

Komponensmegoszlás pH=3.7-nél
■ szerves fázis, ■ vizes fázis

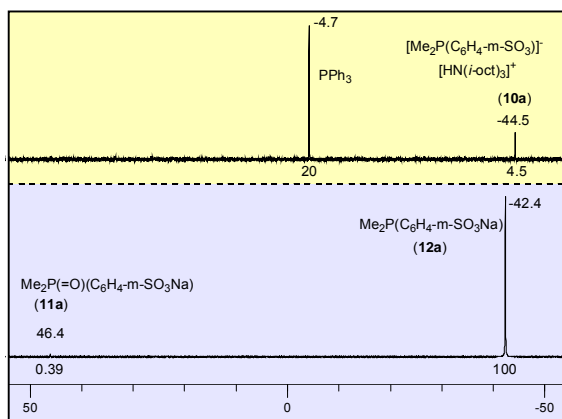


77. ábra

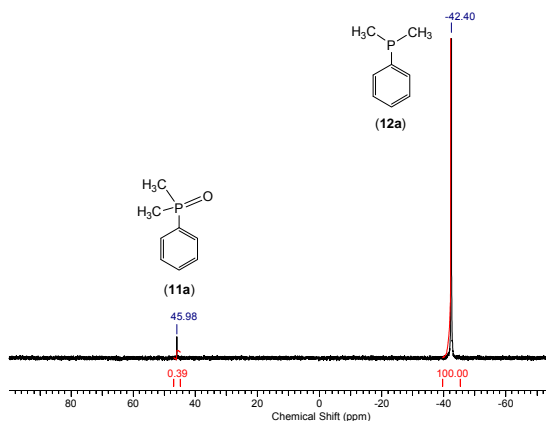
Komponensmegoszlás pH=5.7-nél
■ szerves fázis, ■ vizes fázis

termék 20%-ára számított PPh₃ (-4.9 ppm), az alsó fázisban pedig egyetlen szingulettként a protonált termék jele (1.8 ppm) mérhető (75. ábra). Az **1b** reakcióelegyének feldolgozásához hasonlóan folyamatos hűtés, keverés és pH-ellenőrzés mellett megkezdtem az elporított nátrium-hidroxid adagolását a reakcióelegyhez. A dimetil-*m*-szulfonált-fenil-foszfin triizooktilamin komplexének (**10a**) kialakulása (-44.6 ppm) már 1.6-es pH-értéknél megkezdődött, azonban az trifenil-foszfinra mért **10a**/PPh₃ = 100/29.8 integrálarány alapján az alsó fázisban még maradt **9a**. A szilárd NaOH adagolását tovább folytattam. 3.7-es pH-értéken látható (76. ábra), hogy a **9a** deprotonálódás után szinte teljes mennyiségében a szerves fázisba került, a vizes fázisban már alig mérhető és a **10a**/PPh₃ integrálarány 100/25.8. Megjegyzendő, hogy a fázistranszfert színváltozás is jelzi: a vizes fázis elszíntelenedik, a szerves pedig barna színűvé változik. 3.7-es pH értéknél a fázisokat választó-tölcsérben szeparálva **10a** tisztán izolálható, a keletkezett nátrium-szulfát (egy része tűszerű kristályok formájában kivált az oldatból) és az egyéb szennyezők (**11a** és 33.1 ppm-nél ismeretlen anyag) a savas vízzel eltávolíthatók. A toluolban emulgeált vízben oldott Na₂SO₄ hatékonyabb eltávolítása érdekében a szerves fázist oxigén-mentesített desztillált vízzel háromszor mostam. Szétválasztás után a szerves fázis semlegesítését 5 m/m%-os nátrium-hidroxid oldattal tovább folytattam. Az 5.7-es pH értéket elérve (77.

ábra) a felső fázis hirtelen elszíntelenedett. Az oxidálódott termék (**11a**) a megbarnult vizes fázisba került, míg szerves fázis csak a belső standardet és **10a**-t tartalmazta. A kérdőjelekkel jelölt 28.3, 33.2 és 37.8 ppm eltolódásnál megjelenő, a szulfonálás során keletkező, szintén vízdoldható ismeretlen szennyezőket nem azonosítottuk, mint melléktermékeket a leválasztott vizes fázissal eltávolítottuk a reakcióelegyből. A nátrium-hidroxid adagolását ezért csak



78. ábra
Komponensmegoszlás pH=7.6-nál
szerves fázis, vizes fázis



79. ábra
12a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma D_2O -ban

ismételt fázisszétválasztás után folytattam. A tiszta szerves fázisnál a 7.0-es pH értéket elérve a **10a** mennyiségének 70%-a elbomlott és a vizes fázisban -42.2 ppm-nél megjelent a dimetil-*m*-szulfonált-fenil-foszfin (**12a**) jele. Megjegyzendő, hogy ekkor a vizes fázis **11a** tartalma 0.75%. További lúgoldat adagolására **10a** tovább bomtható és 7.5-es pH-értéknél mennyisége már csak 10%. Folytatva a nátrium-hidroxid adagolást, 7.6-es pH értéken a **10a** mennyisége 5.5%-ra csökkenthető és a vizes fázis 99.62% **12a**-t és 0.39% **11a**-t tartalmaz (78. ábra). A fázisszeparáció után a vizes oldatot vákuumban 50-60°C hőmérsékleten bepárolva, **12a** fehér porként izolálható, amelynek oxidtartalma NMR alapján, D_2O -ban mérve 0.39% (79. ábra).

A ^{31}P -NMR spektroszkópiával kombinált toluol/triizooktil-aminos tisztítási eljárás sikeresen alkalmazható az **1a-c** és a **7a-c** foszfinok szulfonálásánál is. Az egyes anyagok tisztítási lépéseikhez tartozó pH értékeket az 7. táblázatban foglalom össze.

7. táblázat Az egyes anyagok tisztítási lépéseikhez tartozó pH értékek

Komponens	pH ₁	pH ₂	pH ₃
6a	2.1	5.2	7.2
6b	3.0	5.2	7.5
6c	3.0	5.0	6.9
12a	3.7	5.7	7.5
12b	3.5	6.0	9.3
12c	3.0	5.5	9.5

A szintézisek pontos körülményeit és menetét a 2.7-es fejezetben ismertetem. Megállapítható, hogy a trifenil-foszfín egy vagy több aromás csoportjának alkil-csoporttal történő helyettesítésével – a várakozásoknak megfelelően – bázikusabb ligandumok állíthatók elő. Az előállított alapvegyületek (**1a-c**, **7a-c**) és szulfonált változatainak (**6a-c**, **12a-c**) ^{31}P -NMR eltolódása közel azonos (8. táblázat), ami igazolja, hogy a molekula aromás gyűrűjére (vagy gyűrűire) beépített *meta*-helyzetű szulfonált csoportnak minimális hatása van a foszfín elektronikus és szterikus tulajdonságaira.

8. táblázat Az előállított foszfinok ^{31}P -NMR eltolódása

Foszfin	^{31}P -NMR	Vízoldható foszfin	^{31}P -NMR
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^*$	- 4.9	TPPTS*	-4.5
$\text{Me-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (1a)	-25.4	$\text{Me-P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na})_2$ (6a)	-24.5
$\text{Bu-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (1b)	-14.9	$\text{Bu-P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na})_2$ (6b)	-14.1
$\text{Cp-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (1c)	-1.9	$\text{Cp-P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na})_2$ (6c)	-2.1
$\text{Me}_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)$ (7a)	-44.1	$\text{Me}_2\text{-P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na})$ (12a)	-42.4
$\text{Bu}_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)$ (7b)	-23.1	$\text{Bu}_2\text{-P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na})$ (12b)	-22.8
$\text{Cp}_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)$ (7c)	3.4	$\text{Cp}_2\text{-P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na})$ (12c)	3.1

*a trifenil-foszfín és a TPPTS adatait további összehasonlítás céljából adom meg¹⁵³

2.6 Összefoglalás

A fentiek alapján a TPPTS szintézisének alkalmazott toluol/triizooktil aminos szerves – vizes kétfázisú szeparációs eljárás ^{31}P -NMR spektroszkópiával és folyamatos pH-méréssel kombinálva sikeresen kiterjeszthető a TPPTS-nél bázikusabb **6a-c** és a **12a-c** vegyületek szintézisére. Az eredmények alapján általános előállítási módszert javasoltam az alkil-di-*m*-szulfonált és dialkil-*m*-szulfonált-fenil-foszfinok védőcsoport nélküli szintézisére.¹⁶³ Megállapítottuk, hogy a megadott pH-értékeknél elvégzett fázis-szeparációval mind a kiindulási foszfín oxidja, mind az szulfonálás során lejátszódó mellékreakcióból keletkező szennyezők hatékonyan eltávolíthatók a reakcióelegyből, így a végtermékek kevesebb, mint 0.5% foszfín-oxidot tartalmaznak.

A módszer a foszfor két szubsztituensének tetszőleges változtatásán keresztül lehetőséget nyújt bázikus, egy-, vagy két alkil-csoportot tartalmazó vízoldható ligandumok szintézisére, amelyek a hatékony katalizátor-eltávolítás és -visszanyerés kulcsszereplői lehetnek egy homogén-katalitikus technológiában.

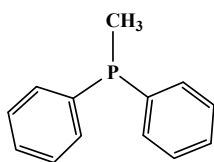
2.7 Kísérleti rész

A szintézisekhez használt anyagokat a Sigma-Aldrich-tól valamint a Molar Chemicals Kft-től szereztük be. Az ^1H -, ^{13}C - és ^{31}P -NMR spektrumokat Bruker Avance-250 MHz NMR spektrométeren vettem fel. A ^{31}P -NMR eltolódások meghatározásához referenciaként foszforsav inzertet használtam. A pH mérésére OP-264/1 pH mérőt és Radelkis üvegelektrodot használtam, 4.09-es és 7.0-es pH értékű puffer-oldatokkal kalibrálva. A foszfinok előállítását minden esetben, N_2 atmoszférában, az ismert Schlenk-technikát alkalmazva végeztem. Az oldószereket felhasználás előtt vákuumban és/vagy nitrogén átbuborékolatással oxigénmentesítettem.

2.7.1 Az alkil-difenil foszfinok előállítása

metil-difenil-foszfin $[(\text{H}_3\text{C})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (1a)

Egy 250 mL-es kétnyakú gömblombikot nitrogéngázzal átöblítettem, majd gázbevezető csappal és gumiszeptummal lezártam. Az így előkészített lombikban N_2 atmoszférában 17.98 g (81.5 mmol) $\text{ClP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -t 100 mL dietil-éterrel elegyítettem, a reakcióelegy hőmérsékletét vizes-jeges fürdővel állítottam be, majd fecskendő segítségével folyamatos kevertetés közben, 2 óra alatt hozzáadtam 28 mL 3 mol/dm^3 koncentrációjú metil-magnézium-bromidot (84 mmol MeMgBr). Szűrés után a reakcióelegyet $3 \times 10 \text{ mL}$ oxigénmentesített desztillált vízzel mostam, majd az Et_2O -t szobahőmérsékleten kidesztilláltam a reakcióelegyből. A foszfint vákuumdesztillációval (fp. $88\text{--}89^\circ\text{C}/0.1 \text{ mmHg}$) színtelen, erősen kellemetlen szagú folyadékként nyertem ki. A termék 8.52 g **1a**, termelés 76%. A kapott anyagot NMR spektroszkópia alapján azonosítottam. ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): δ 1.9 (s, 3H), 7.40 –

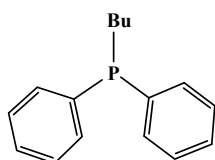


7.80 (m, aromások, 10H). ^{31}P -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ -25.4 (s). ^{13}C -NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ 13.4 (d, $J_{\text{P-C}} = 14.3 \text{ Hz}$), 129.1 (s), 129.2 (d, $J_{\text{P-C}} = 7.4 \text{ Hz}$), 132.9 (d, $J_{\text{P-C}} = 18.4 \text{ Hz}$), 141.2 (d, $J_{\text{P-C}} = 12.9 \text{ Hz}$). A spektrumokat a 7. mellékletben mutatom be.

n-butil-difenil-foszfin $[(n\text{-Bu})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (1b)

Egy visszafolyós hűtővel és csepegtetőtölcsérrel felszerelt 250 mL-es kétnyakú gömblombikot nitrogéngázzal átöblítettem. A Grignard-reagens elkészítéséhez szükséges magnéziumot (3.34 g, 139 mmol) néhány jódkristály hozzáadásával és melegítéssel

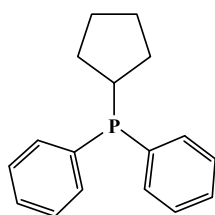
aktiváltam. Ráöntöttem kb. 10 mL étert, majd hozzácepegtettem az előzőleg elkészített 11.72 g (126 mmol) *n*-BuCl és 100 mL éter elegyét. Az elkészült BuMgCl oldatot jeges-vizes fürdővel termosztáltam, a visszafolyós hűtőt gázbevezető csappal helyettesítettem és folyamatos kevertetés közben, N₂ atmoszférában, 2 óra alatt hozzácepegtettem az előzetesen elkészített 25.00 g (113.3 mmol) ClPPh₂ és 100 mL éter elegyét. Szűrés után a reakcióelegyet 3x10 mL oxigénmentesített desztillált vízzel mostam, majd az étert kidesztilláltam a reakcióelegyből. A foszfint vákuumdesztillációval (142-145°C/0.1 mmHg) színtelen folyadékként nyertem ki. A termék 23.49 g **1b**, termelés 86%. A kapott anyagot NMR spektroszkópia alapján azonosítottam. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ 0.98 (t, 3H) 1.41 – 1.64 (m, 4 H) 2.1 (t, 2H) 7.25 – 7.66 (m, aromások, 10H), ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ -



14.9 (s). ¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ 14.2 (s), 24.7 (d, J_{P-C} = 13.3 Hz), 28.2 (d, J_{P-C} = 11.0 Hz), 28.6 (d, J_{P-C} = 15.6 Hz), 128.8 (d, J_{P-C} = 7.8 Hz), 128.9 (s), 133.2 (d, J_{P-C} = 18.3 Hz), 139.5 (d, J_{P-C} = 12.9 Hz). A spektrumokat az 8. mellékletben mutatom be.

ciklopentil-difenil-foszfín [CpP(C₆H₅)₂] (**1c**)

Egy visszafolyós hűtővel és csepegtetőtölcsérrel felszerelt 250 mL-es kétnyakú gömblombikot nitrogéngázzal átöblítettem. A Grignard-reagens elkészítéséhez szükséges magnéziumot (1.65 g, 68.5 mmol) néhány jódkristály hozzáadásával és melegítéssel aktiváltam. Ráöntöttem kb. 5 mL étert, majd hozzácepegtettem az előzőleg elkészített 6.51 g (62.3 mmol) CpCl és 50 mL éter elegyét. Az elkészült CpMgCl oldatot jeges-vizes fürdővel termosztáltam, a visszafolyós hűtőt gázbevezető csappal helyettesítettem és folyamatos kevertetés közben, N₂ atmoszférában, 2 óra alatt hozzácepegtettem az előzetesen elkészített 12.5 g (56.5 mmol) ClPPh₂-t és 50 mL éter elegyét. A keletkezett fehér csapadékot szűrtem, majd a reakcióelegyet 3x10 mL oxigénmentesített desztillált vízzel mostam és az oldószert kidesztilláltam a reakcióelegyből. A terméket vákuumdesztillációval (200-202°C/0.1 mmHg) színtelen folyadékként nyertem ki. A termék 10.46 g **1c**, termelés 72%. A kapott anyagot NMR spektroszkópia alapján azonosítottam. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ 1.45 – 2.05 (m,

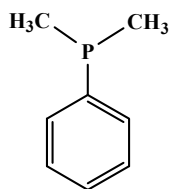


8 H), 2.69 (m, 1H), 7.20 – 7.65 (m, aromások, 10H). ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ -1.96 (s). ¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ 26.9 (d, J_{P-C} = 7.8 Hz), 31.8 (d, J_{P-C} = 20.2 Hz), 36.3 (d, J_{P-C} = 8.2 Hz), 128.7 (d, J_{P-C} = 6.9 Hz), 128.9 (s), 133.7 (d, J_{P-C} = 18.3 Hz), 139.5 (d, J_{P-C} = 13.8 Hz). A spektrumokat a 9. mellékletben mutatom be.

2.7.2 A dialkil-fenil foszfinok előállítása

dimetil-fenil-foszfin [(H₃C)₂P(C₆H₅)] (7a)

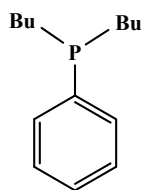
Egy 250 mL-es kétnyakú gömblombikot gázbevezető csappal és gumiszeptummal lezártam és nitrogéngázzal átöblítettem. Az így előkészített lombikban N₂ atmoszférában 13.24 g (73.9 mmol) Cl₂PPh-t 100 mL dietil-éterrel elegyítettem, a reakcióelegy hőmérsékletét vizes-jeges fürdővel termosztáltam, majd fecskendő segítségével folyamatos kevertetés közben, 2 óra alatt hozzáadtam 50 mL 3 mol/dm³ koncentrációjú metil-magnézium-bromidot (150 mmol MeMgBr). Szűrés után a reakcióelegyet 3x10 mL oxigénmentesített desztillált vízzel mostam, majd az étert kidesztilláltam a reakcióelegyből. A foszfint vákuumdesztillációval (fp. 79–80°C/0.1 mmHg) színtelen, erősen, szúrós szagú folyadékként nyertem ki. A termék 6.93 g **7a**, termelés 68%. A kapott anyagot NMR spektroszkópia alapján azonosítottam. ¹H-NMR



(250 MHz, CDCl₃): δ 1.36 (s, 6H), 7.26 – 7.52 (m, aromások, 5H) ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃): -44.1 (s), ¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ 14.3 (d, J_{P-C} = 14.3 Hz), 127.8 (s), 128.2 (d, J_{P-C} = 5.9 Hz), 130.4 (d, J_{P-C} = 17.1 Hz), 142.2 (d, J_{P-C} = 12.4 Hz). A spektrumokat a 10. mellékletben mutatom be.

di-*n*-butil-fenil-foszfin [(*n*-Bu)₂P(C₆H₅)] (7b)

Egy visszafolyós hűtővel és csepegtetőtölcsérrel felszerelt 250 mL-es kétnyakú gömblombikot nitrogéngázzal átöblítettem. A Grignard-reagens elkészítéséhez szükséges magnéziumot (4.11 g, 169 mmol) néhány jódkristály hozzáadásával és melegítéssel aktiváltam. Ráöntöttem kb. 10 mL étert, majd hozzácsepegtettem az előzőleg elkészített 14.22 g (153.6 mmol) *n*-BuCl és 100 mL éter elegyét. Az elkészült BuMgCl oldatot jeges-vizes fürdővel termosztáltam, a visszafolyós hűtőt gázbevezető csappal helyettesítettem és folyamatos kevertetés közben, N₂ atmoszférában, 2 óra alatt hozzácsepegtettem az előzetesen elkészített 12.5 g (69.8 mmol) Cl₂PPh-t és 100 mL éter keverékét. A MgCl₂ szűrése után a reakcióelegyet 3x10 mL oxigénmentesített desztillált vízzel mostam, majd az oldószert kidesztilláltam a reakcióelegyből. A foszfint vákuumdesztillációval (139-142°C/0.1 mmHg)

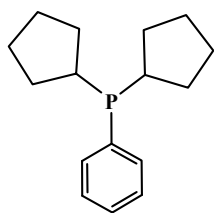


színtelen folyadékként nyertem ki. A termék 9.59 g **7b**, termelés 61%. A kapott anyagot NMR spektroszkópia alapján azonosítottam. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ 0.84 (t, 6H), 1.36 (m, 8H), 1.68 (m, 4H), 7.30 – 7.58 (m, aromások, 5H) ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ -23.1 (s), ¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ 14.2 (s), 24.7 (d, J_{P-C} = 11.9 Hz), 28.4 (d, J_{P-C} = 10.1 Hz), 28.5 (d, J_{P-C} = 13.3

Hz), 128.6 (d, $J_{\text{P-C}} = 6.9$ Hz), 128.9 (s), 132.7 (d, $J_{\text{P-C}} = 18.3$ Hz), 139.6 (d, $J_{\text{P-C}} = 15.1$ Hz). A spektrumokat a 11. mellékletben mutatom be.

diciklopentil-fenil-foszfín [(Cp)₂P(C₆H₅)] (7c)

Egy visszafolyó hűtővel és csepegtetőtölcsérrel felszerelt 250 mL-es kétnyakú gömblombikot nitrogéngázzal átöblítettem. A Grignard-reagens elkészítéséhez szükséges magnéziumot (3.965 g, 163.1 mmol) néhány jódkristály hozzáadásával és melegítéssel aktiváltam. Ráöntöttem kb. 5 mL étert, majd hozzácsepegtettem az előzőleg elkészített 16.43 g (157.2 mmol) CpCl és 100 mL éter elegyét. Az elkészült CpMgCl oldatot jeges-vizes fürdővel termosztáltam, a visszafolyós hűtőt gázbevezető csapra cseréltem és folyamatos kevertetés közben, N₂ atmoszférában, 2 óra alatt hozzácsepegtettem az előzetesen elkészített 12.5 g (69.8 mmol) Cl₂PPh és 100 mL éter elegyét. A keletkezett fehér csapadékot szűrtem, majd 3x10 mL oxigénmentesített desztillált vízzel mostam a reakcióelegyet és oldószert kidesztilláltam a reakcióelegyből. A terméket vákuumdesztillációval (174-175°C/0.1 mmHg) színtelen folyadékként nyertem ki. A termék 8.92 g **7c**, termelés 51%. A kapott anyagot NMR spektroszkópia alapján azonosítottam. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ 1.0 – 2.4 (m)



(ciklopentil 18H), 7.2 – 7.6 (m, aromások, 5H) ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 3.4 (s). ¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ 26.1 (d, $J_{\text{P-C}} = 6.9$ Hz), 27.0 (d, $J_{\text{P-C}} = 7.8$ Hz), 31.3 (s), 31.4 (d, $J_{\text{P-C}} = 30.1$ Hz), 37.4 (d, $J_{\text{P-C}} = 9.6$ Hz), 128.2 (d, $J_{\text{P-C}} = 7.3$ Hz), 128.9 (s), 134.2 (d, $J_{\text{P-C}} = 18.3$ Hz), 138.7 (d, $J_{\text{P-C}} = 14.7$ Hz). A spektrumokat 12. mellékletben mutatom be.

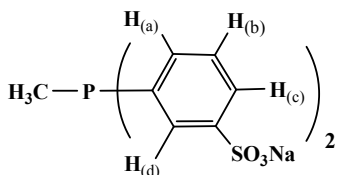
2.7.3 Az alkil-bisz-(*m*-szulfonált-fenil)- és a dialkil-(*m*-szulfonált-fenil)-foszfinok nátriumsóinak előállítása

A **6a-c** és a **12a-c** vegyületek előállítását az 2.5 fejezetben ismertetett eljárással végeztem. A frissen desztillált kiindulási foszfint (**1a-c** és **7a-c**) folyamatos kevertetés közben, jeges fürdővel termosztált óleumba csepegtettem. A kb. 30 perc adagolási idő alatt a reakcióelegy színe sötétbarnára változott. A reakcióelegyet ezután 1 hétig szobahőmérsékleten kevertettem, majd a hőmérsékletét 30°C alatt tartva oxigénmentesített desztillált vízzel hígítottam. Hígítás után elegyítettem a toluol/triizooktil-amin/trifenil-foszfín keverékkel, majd intenzív hűtés közben megkezdtem az elporított nátrium-hidroxid adagolását. A 7. táblázatban megadott pH₁ értéket elérve a reakcióelegyet egy órán át kevertettem, majd a fázisokat választótölcsérben

szétválasztottam. A képződött nátrium-szulfát egy része kikristályosodott az oldatból. A szerves fázishoz a képződött oxid és a színt okozó szennyezők eltávolításához 5m/m%-os oxigénmentesített nátrium-hidroxid oldatot csepegtettem. Az 7. táblázatban megadott pH₂ értéket elérve, a barnára színeződött – viszonylag kis térfogatú – vizes fázist ismét elválasztottam, és a szerves fázishoz a pH₃ érték eléréséig folytattam a lúgoldat adagolását. Ismételt fázisszétválasztás után a vizes fázist bepárooltam és nagyvákuumban szárítottam. A terméket (**12b** kivételével) fehér por formájában kaptam, tisztaságát NMR spektroszkópiával és elemanalízissel ellenőriztem. Az egyes végtermékek előállításához felhasznált anyagok mennyiségét az alábbiakban ismertetem.

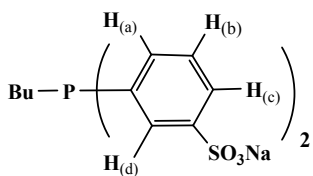
metil-bisz-(*m*-szulfonált-fenil)-foszfin nátriumsója [(H₃C)P(C₆H₄-*m*-SO₃Na)₂] (6a**)**

Kiindulási anyagok: metil-difenil-foszfin 16,89g (84.45 mmol), óleum (20%) 130 mL, hígításhoz használt víz 330 mL, triizooktil-amin 80 mL (184.4 mmol), toluol 200 mL, trifenil-foszfin 4.42 g (16.5 mmol). ³¹P-NMR (protonált forma): δ 5.8 (d, J_{P-H}=534 Hz). Termék (fehér por): 24.11 g. Termelés: 71%. Elemanalízis: számított (2 mól kristályvízzel) C: 35.46, H: 3.43, Na: 9.20 mért C: 35.26, H: 3.45, Na: 10.4. ¹H-NMR (250 MHz, D₂O): δ 1.63 (s, 3H), 7.30-7.50 (m, 4H), 7.73 (d, J_{H(b)-H(c)} = 7.8 Hz, 2H), 7.84 (d, J_{H(a)-P} = 6.9 Hz, 2H). ³¹P-NMR (100 MHz, D₂O): δ -24.5 (s). ¹³C-NMR (62.5 MHz, D₂O): δ 10.9 (d, J_{P-C} = 10.1 Hz), 126.3 (s), 128.9 (d, J_{P-C} = 19.8 Hz), 129.7 (d, J_{P-C} = 6.4 Hz), 135.3 (d, J_{P-C} = 17.5 Hz), 140.5 (d, J_{P-C} = 11.0 Hz), 143.1 (d, J_{P-C} = 6.4 Hz). A spektrumokat a 13. mellékletben mutatom be.



***n*-butil-bisz-(*m*-szulfonált-fenil)-foszfin nátriumsója [(*n*-Bu)P(C₆H₄-*m*-SO₃Na)₂] (**6b**)**

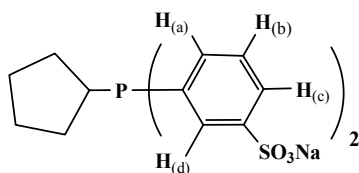
Kiindulási anyagok: butil-difenil-foszfin 10.52g (43.45 mmol), óleum (20%) 100 mL, hígításhoz használt víz 250 mL, triizooktil-amin 50 mL (115.4 mmol), toluol 180 mL. ³¹P-NMR (protonált forma): δ 11.9 (td, J_{P-H}=520 Hz, J_{P-(CH₂)}=12.4 Hz). Termék (fehér por): 14.28g. Termelés: 74%. Elemanalízis: számított (1 mól kristályvízzel) C: 41.38, H: 4.12, Na: 9.90 mért C: 41.70, H: 4.30, Na: 9.14. ¹H-NMR (250 MHz, D₂O): δ 0.76 (t, 3H), 1.17-1.43 (m, 4H), 2.10 (t, 2H), 7.35 – 7.55 (m, 4H), 7.72 (d, J_{H(b)-H(c)} = 7.83 Hz, 2H), 7.83 (d, J_{H(a)-P} = 6.9 Hz, 2H). ³¹P-NMR (100 MHz, D₂O): δ -14.1 (s). ¹³C-NMR (62.5 MHz, D₂O): δ 13.5 (s), 23.9 (d, J_{P-C} = 13.8 Hz), 26.42 (d, J_{P-C} = 7,8 Hz), 27.5 (d, J_{P-C} = 14,2 Hz), 126.5 (s),



129.6 (d, $J_{P-C} = 10,11$ Hz), 129.8 (d, $J_{P-C} = 3,7$ Hz), 135.7 (d, $J_{P-C} = 16.5$ Hz), 139.2 (d, $J_{P-C} = 11.0$ Hz), 143.3 (d, $J_{PC} = 6.9$ Hz). A spektrumokat a 14. mellékletben mutatom be.

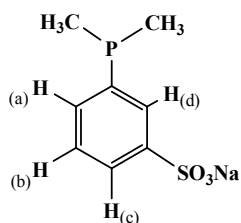
ciklopentil-bisz-(*m*-szulfonált-fenil)-foszfin nátriumsója [(Cp)P(C₆H₄-*m*-SO₃Na)₂] (6c)

Kiindulási anyagok: ciklopentil-difenil-foszfin (10.16g, 40.0 mmol), óleum (20%): 100 mL, hígításhoz használt víz: 300 mL, triizooktil-amin: 40 mL (92.3 mmol), toluol: 150 mL, trifenil-foszfin: 2.05 g (7,65 mmol). ³¹P-NMR (protonált forma): δ 23.7 (d, $J_{P-H}=512$ Hz). Termék (fehér por): 14.6g. Termelés: 79%. Elemanalízis: számított (2 mól kristályvízzel) C: 41.30, H: 4.28, Na: 9.30 mért C: 41.33, H: 3.94, Na: 8.31. ¹H-NMR (250 MHz, D₂O): δ 1.00-1.70 (m, 9H), 7.31 (t, $J_{H(a)-H(b)}=7.5$ Hz, $J_{H(b)-H(c)} = 7.4$ Hz, 4H), 7.41 (t, $J_{H(a)-H(b)}=7.5$ $J_{H(a)-P} = 6.6$ Hz, 2H), 7.71 (d, $J_{H(b)-H(c)} = 7.4$ Hz, 4H), 7.84 (d, $J_{H(a)-P} = 6.9$ Hz, 2H). ³¹P-NMR (100 MHz, D₂O): δ -2.1 (s). ¹³C-NMR (62.5 MHz, D₂O): δ 26.6 (d, $J_{P-C} = 7.8$ Hz), 30.8 (d, $J_{P-C} = 18.8$ Hz), 34.7 (d, $J_{P-C} = 4,6$ Hz), 126.6 (s), 129.7 (d, $J_{P-C} = 6.4$ Hz), 129.8 (d, $J_{P-C} = 7,3$ Hz), 136.2 (d, $J_{P-C} = 17.0$ Hz), 139.1 (d, $J_{P-C} = 12.4$ Hz), 143.3 (d, $J_{PC} = 6.9$ Hz). A spektrumokat a 15. mellékletben mutatom be.



dimetil-(*m*-szulfonált-fenil)-foszfin nátriumsójának [(H₃C)₂P(C₆H₄-*m*-SO₃Na)] (12a)

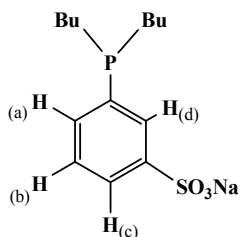
Kiindulási anyagok: dimetil-fenil-foszfin 6.93g (50.22 mmol), óleum (20%) 60 mL, hígításhoz használt víz 250 mL, triizooktil-amin 30 mL (69.2 mmol), toluol 150 mL, trifenil-foszfin 2.6 g (9.7 mmol). ³¹P-NMR (protonált-forma): δ 2.5 (hd, $J_{P-H}=516$ Hz, $J_{P-(CH_3)}=14.9$ Hz). Termék (fehér por): 7.55 g. Termelés: 60.6%. Elemanalízis: számított (1 mól kristályvízzel) C: 37.21, H: 4.68, Na: 8.90, mért C: 37.31, H: 4.68, Na: 7.20. ¹H-NMR (250 MHz, D₂O): δ 1.32 (s, 6H), 7.50 (t, $J_{H(a)-H(b)}=7.5$ Hz, $J_{H(b)-H(c)} = 7.7$ Hz 1H), 7.63 (t, $J_{H(a)-H(b)}=7.5$ $J_{H(a)-P} = 7.2$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J_{H(b)-H(c)} = 7.7$ Hz 1H), 7.87 (d, $J_{H(a)-P} = 6.8$ Hz, 1H)



³¹P-NMR (100 MHz, D₂O): -42.4 (s). ¹³C-NMR (62.5 MHz, D₂O): δ 13.1 (d, $J_{P-C}=7.81$ Hz), 125.4 (s), 127.2 (d, $J_{P-C}=16.5$ Hz), 129.4 (d, $J_{P-C}=6.1$ Hz), 133.8 (d, $J_{P-C}=17.1$ Hz), 142.8 (d, $J_{P-C}=5.5$ Hz), 143.6 (d, $J_{P-C}=11.4$ Hz). A spektrumokat a 16. mellékletben mutatom be.

di-*n*-butil-(*m*-szulfonált-fenil)-foszfin nátriumsója [(*n*-Bu)₂P(C₆H₄-*m*-SO₃Na)] (12b)

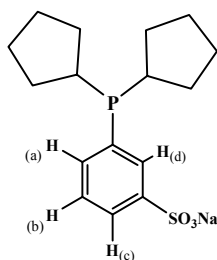
Kiindulási anyagok: dibutil-fenil-foszfin 9.59g (43.22 mmol), óleum (20%) 60 mL, hígításhoz használt víz 250 mL, triizooktil-amin 20 mL (46.1 mmol), toluol 150 mL, trifenil-foszfin 2.26 g (8.64 mmol). ³¹P-NMR (protonált forma): δ 16.8 (d, J_{P-H}=491 Hz, J_{P-(CH₂)}=10.7 Hz). Termék (fehér ragacsos anyag) (8.76 g, 65%). Elemanalízis: számított (2 mól kristályvízzel) Na: 6.38, mért Na: 5.77. ¹H-NMR (250 MHz, acetone-d₆): δ 1.17 (t, 6H), 1.55-1.80 (m, 8H), 2.02 (t, 4H), 7.55 (t, J_{H(a)-H(b)}=7.6 Hz, J_{H(b)-H(c)}=7.8 Hz 1H), 7.81 (t, J_{H(a)-H(b)}=7.6 Hz, J_{H(a)-P}=6.4 Hz, 1H), 8.10 (d, J_{H(b)-H(c)}=7.8 Hz 1H), 8.32 (d, J_{H(a)-P}=7.0 Hz, 1H). ³¹P-NMR (100 MHz, acetone-d₆):



δ -22.8 (s). ¹³C-NMR (62.5 MHz, acetone-d₆): δ 14.0 (s), 24.8 (d, J_{P-C}=12.0 Hz), 28.4 (d, J_{P-C}=12.4 Hz), 28.9 (d, J_{P-C}=14.2 Hz), 127.5 (s), 128.4 (d, J_{P-C}=5.5 Hz), 130.8 (d, J_{P-C}=22.5 Hz), 133.6 (d, J_{P-C}=16.0 Hz), 140.0 (d, J_{P-C}=18.8 Hz), 146.8 (d, J_{PC}=6.9 Hz). A spektrumokat a 17. mellékletben mutatom be.

di-ciklopentil-(*m*-szulfonált-fenil)-foszfin nátriumsója [(Cp)₂P(C₆H₄-*m*-SO₃Na)] (12c)

Kiindulási anyagok: diciklopentil-fenil-foszfin (8.92g, 36.28 mmol), óleum (20%): 60 mL, hígításhoz használt víz: 250 mL, triizooktil-amin: 20 mL (46.1 mmol), toluol: 150 mL, trifenil-foszfin: 1,94 g (7.2 mmol). ³¹P-NMR (protonált forma): δ 32.1 (d, J_{P-H}=478 Hz) Termék (fehér por): 9.16 g. Termelés: 72%. Elemanalízis: számított (2 mól kristályvízzel) C: 54.55, H: 6.60, Na: 6.27, mért C: 56.17, H: 6.68, Na: 7.26. ¹H-NMR (250 MHz, D₂O): δ 0.60-2.15 (m, 18H), 7.29 (t, J_{H(a)-H(b)}=7.9 Hz, J_{H(b)-H(c)}=7.3 Hz 1H), 7.46 (t, J_{H(a)-H(b)}=7.7 Hz, J_{H(a)-P}=5.8 Hz, 1H), 7.70 (d, J_{H(b)-H(c)}=7.3 Hz 1H), 7.90 (d, J_{H(a)-P}=6.8 Hz, 1H). ³¹P-NMR (100



MHz, D₂O): δ 3.1 (s). ¹³C-NMR (62.5 MHz, D₂O): δ 26.0 (d, J_{P-C}=6.4 Hz), 26.8 (d, J_{P-C}=7.8 Hz), 31.0 (d, J_{P-C}=17.4 Hz), 31.3 (d, J_{P-C}=20.2 Hz), 36.9 (d, J_{P-C}=7.8 Hz), 126.5 (s), 129.0 (d, J_{P-C}=4.6 Hz), 131.6 (d, J_{P-C}=27.1 Hz), 135.5 (d, J_{P-C}=10.5 Hz), 139.0 (d, J_{P-C}=15.6 Hz), 143.3 (d, J_{PC}=9.2 Hz). A spektrumokat a 18. mellékletben mutatom be.

Összefoglalás

Az 1,3-butadién kobalt-katalizált hidrometoxikarbonilezése a metil-3-pentenoát (M3P) előállításán keresztül, egy új, zöldebb szintézisutat nyithat a nylongyártás két legfontosabb monomerjének, az ε -kaprolaktámnak, és az adipinsavnak a gyártásában. A reakció egyik katalizátora a dikobalt-oktakarbonil, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, melynek hatékonysága különböző N-tartalmú heterociklusok hozzáadásával javítható. Annak ellenére, hogy az irodalomban több különböző reakciómechanizmust is feltételeztek, a katalitikus ciklus intermedierjeinek reakció-körülmények közötti azonosítása nem történt meg. Kutatómunkám során az 1,3-butadién, piridin-módosított kobalt-katalizált hidrometoxikarbonilezési reakcióját vizsgáltam. A katalitikus vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a M3P képződése egyenesen arányos a kobalt koncentrációjával és a rendszer kezdeti szén-monoxid nyomásával. A különböző N-tartalmú heterociklusok vizsgálata kimutatta, hogy a legnagyobb gyorsító hatással a piridin rendelkezik, melynek koncentrációjának függvényében a termékképződés maximumot mutat. Az egyes feltételezett intermedierek előállítása, majd az azt követő *in situ* IR és NMR spektroszkópiával történő azonosítása után a következő mechanizmusra tettünk javaslatot: az 1,3-butadién piridin-módosított kobalt-katalizált hidrometoxikarbonilezési reakciójának első lépése a dikobalt-oktakarbonil piridin – metil-alkohol elegyben lejátszódó diszproporcionálódása, amely egy $[\text{Co}(\text{Py})_6]^{2+}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2/[\text{PyH}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-/[\text{Co}(\text{Py})_6]^{2+}[\text{MeO}]/\text{Co}(\text{CO})_4/[\text{MeOH}_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-/\text{HCo}(\text{CO})_4$ specieszeket tartalmazó egyensúlyi rendszert hoz létre, amelyben a kobalt-tetrakarbonil-hidrid és metil-alkohol egyensúlyi reakciója a protonált metanol képződésének irányában tolódik el. A protonált metil-alkohol és a butadién reakciójából kialakuló karbokation a $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ anionnal reagálva, kialakítja a $\text{H}_3\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{Co}(\text{CO})_4$ butenil-kobalt-tetrakarbonil komplexet, amelyből CO inzerció után a $\text{H}_3\text{CCH}=\text{CHCH}_2(\text{C}=\text{O})\text{Co}(\text{CO})_4$ acil-kobalt-tetrakarbonil képződik. A termék kialakulásához utóbbi metanolízise vezet. A nitrogénbázisok egyrészt a $[\text{MeO}]^-$ anion koncentrációjának növelésével gyorsítják a metil-3-pentenoát kialakulását, másrészt a protonált metil-alkohol koncentrációjának csökkentésével csökkentik az alkenil-kobalt-tetrakarbonil képződését.

A „zöldebb” ipari eljárások fejlesztése területén a megfelelő ligandumokkal módosított fémorganikus vegyületek szerepe egyre fontosabbá válik. Alkalmazásuk a laboratóriumtól az ipari méretekig mind környezetvédelmi, mind gazdasági szempontból egyre inkább előtérbe kerül. A víz, a fluoros rendszerek, az ionos folyadékok és a szuperkritikus szén-dioxid, a hagyományos oldószerekkel szemben, sikeresen alkalmazott alternatív reakcióközegek,

amelyekben a megfelelő ligandummal (pl.: foszfinligandum) rendelkező katalizátor alkalmazásával növelhető az atomhatékonyság és csökkenthető a katalizátorveszteség. Utóbbi a vizes kétfázisú rendszerek fontos problémája. Bázikusabb foszfinok alkalmazása esetén, az erősebb fém-foszfor kötésnek köszönhetően a ligandum disszociációja visszaszorítható, így a katalizátorveszteség is csökkenthető. Vizsgálataink kimutatták, hogy a triszulfonált-trifenilfoszfin (TPPTS) szintézisének alkalmazott toluol/triizooktil aminos szerves – vizes kétfázisú szeparációs eljárás ^{31}P -NMR spektroszkópiával és folyamatos pH-méréssel kombinálva sikeresen kiterjeszthető a bázikusabb $\text{R-P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na})_2$ (R: metil-, n-butyl-, ciklopentil-) és $\text{R}_2\text{P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na})$ (R: metil-, n-butyl-, ciklopentil-) vegyületek szintézisére. Az eredmények alapján általános előállítási módszert fejlesztettem ki az alkil-di-*m*-szulfonált és dialkil-*m*-szulfonált-fenil-foszfinok védőcsoport nélküli szintézisére. Megállapítottam, hogy a megadott pH-értékeknél elvégzett fázis-szeparációval mind a kiindulási foszfin oxidja, mind a szulfonálás során lejátszódó mellékreakcióból keletkező szennyezők hatékonyan eltávolíthatók a reakcióelegyből, így a végtermékek kevesebb, mint 0.5% foszfin-oxidot tartalmaznak. A módszer a foszfor két szubsztituensének tetszőleges változtatásán keresztül lehetőséget nyújt bázikus, egy-, vagy két alkil-csoportot tartalmazó vízzel oldható ligandumok szintézisére, amelyek a hatékony katalizátor-eltávolítás és -visszanyerés kulcsszereplői lehetnek egy homogén-katalitikus technológiában.

Abstract

The hydromethoxycarbonylation of 1,3-butadiene to methyl 3-pentenoate could be the first step in the green production of adipic acid or ϵ -caprolactam, which are key intermediates in nylon manufacture. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in the presence of pyridine represents one of the few known systems which is suitable for this reaction. Although several different mechanisms have been proposed for this system, no intermediates have been isolated and characterized under reaction conditions. I have investigated the catalytic reaction and the mechanism of the pyridine modified cobalt-catalyzed hydromethoxycarbonylation of 1,3-butadiene. It appears that the formation of methyl-3-pentenoate shows first order dependence on both initial carbon-monoxide pressure and cobalt concentration. The investigation of the different N-containing heterocycles has revealed that the maximum conversion could be achieved by pyridine, and the substituents in *ortho* position decreases the product formation significantly. *In situ* IR and NMR studies have shown, that at the beginning of the reaction $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ undergoes a disproportionation followed by the establishment of the equilibrium mixture of $[\text{Co}(\text{Py})_6]^{2+}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, $[\text{Co}(\text{Py})_6]^{2+}[\text{MeO}]^-\text{Co}(\text{CO})_4^-$, $[\text{PyH}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, $[\text{MeOH}_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, and $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Since the equilibrium between $\text{HCo}(\text{CO})_4$ and $[\text{MeOH}_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ in methanol is shifted to $[\text{MeOH}_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, the reaction of protonated butadiene with $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ leads to the formation of the alkenyl complex $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Co}(\text{CO})_4$. This species, depending on the conditions, can undergo facile CO-insertion to yield $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{CO})\text{Co}(\text{CO})_4$ or reversible decarbonylation to form $(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Co}(\text{CO})_3$. The methanolysis of the acyl-cobalt intermediate occurs by the nucleophilic attack of the $[\text{MeO}]^-$ to yield methyl-3-pentenoate and regenerate the cobalt catalyst. Although, I found that the reaction takes place in the absence of pyridine, the product formation is about five times faster in the presence of N-containing heterocycles due to the increased concentration of the methoxy-anion.

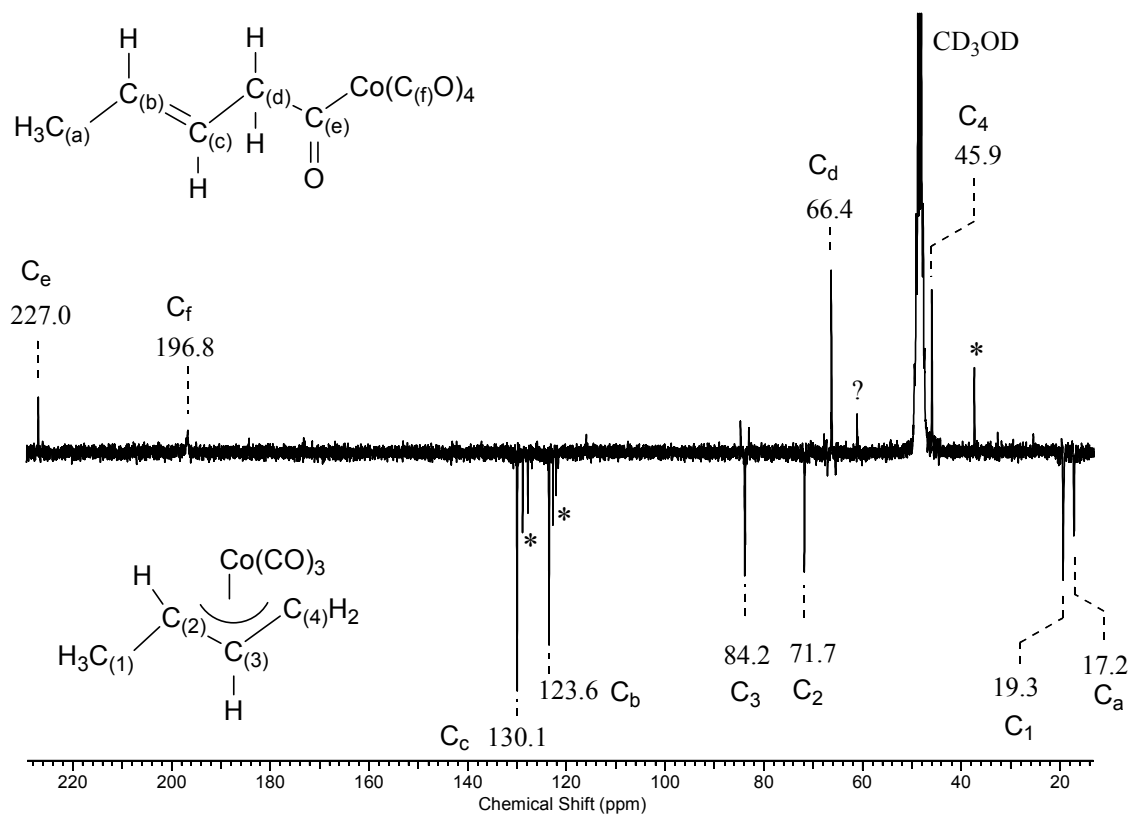
The importance of organometallic catalysis combined with facile catalyst/product separation has been increasing due to potential applications in greener processes, providing value added chemicals at the laboratory and industrial scale. Water, fluoruous solvents, and ionic liquids, and supercritical carbon dioxide have been tested successfully as alternative reaction media in place of conventional organic solvents in homogeneous catalysis. The combination of the alternative solvents with appropriately designed ligands, for instance, phosphines, could result in higher atom economy and facile catalyst recycling. In aqueous

biphasic catalysis, one of the important goals concerning the effective use of aqueous phosphine-modified transition metal catalysts is to keep metal leaching at the lowest possible level. The application of basic phosphines will increase the strength of the metal-phosphorus bonds and thus will result in lower metal leaching. The combined application of ^{31}P -NMR and pH measurements during the tri-isooctylamine-assisted aqueous/organic separation and purification steps after the sulfonation of diphenyl-alkyl-phosphines (Ph_2PR ; R: Me, *n*-Bu, Cp) and phenyl-dialkyl-phosphines (PhPR_2 ; R: Me, *n*-Bu, Cp) resulted in the preparation of water-soluble alkyl-bis(*m*-sulfonated-phenyl)-, $((\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{Na})_2\text{PR}$; R: Me, *n*-Bu, Cp) and dialkyl-(*m*-sulfonated-phenyl)- $((\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{Na})\text{PR}_2$; R: Me, *n*-Bu, Cp) phosphines in the presence of less than 0.5% phosphine oxides. The fine tuning of these ligands could be achieved by the variation of steric and electronic properties of the alkyl group(s).

Mellékletek

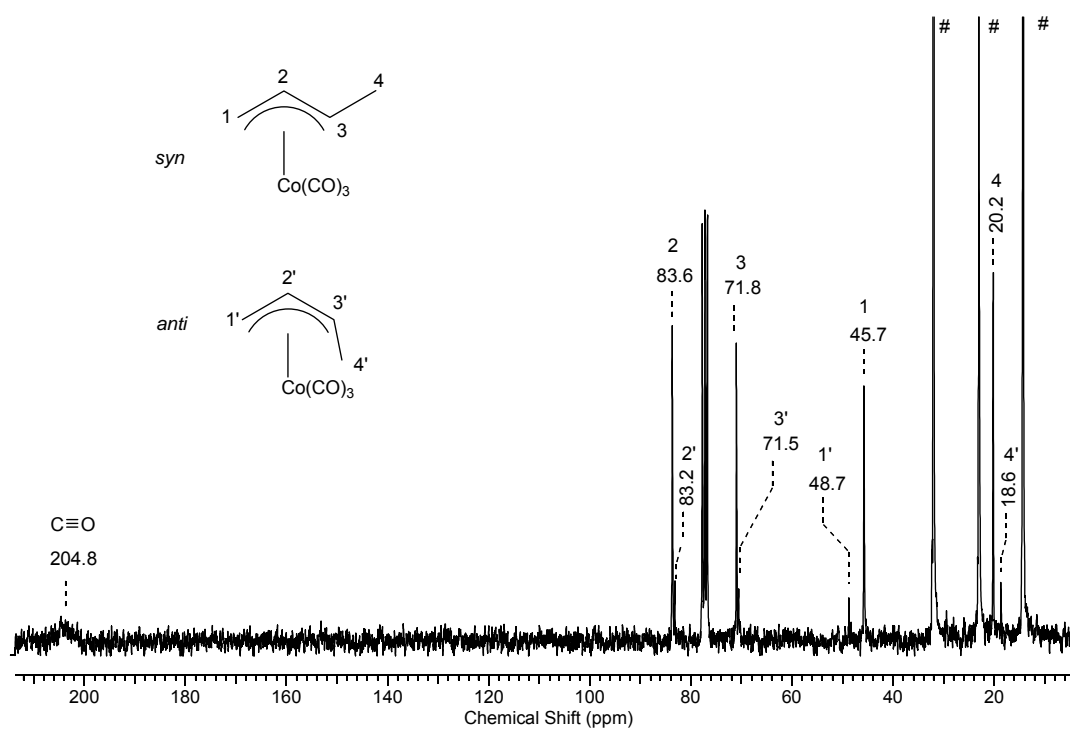
1. melléklet Az 5-acil és a 7 π -allil komplexek <i>jmod</i> ^{13}C -NMR spektruma.....	79
2. melléklet A 7 π -allil komplex ^{13}C -NMR spektruma.....	80
3. melléklet A M3P izomerek NMR spektruma	81
4. melléklet A különböző hidroformilezési technológiák jellemzői $^{164}, ^{165}$	82
5. melléklet A Ruhrchemie/Rhône-Poulenc eljárás folyamatábrája.....	83
6. melléklet A SHOP eljárás folyamatábrája	83
7. melléklet A metil-difenilfoszfin (1a) NMR spektrumai	84
8. melléklet A <i>n</i> -butil-difenilfoszfin (1b) NMR spektrumai	86
9. melléklet: A ciklopentil-fenil-foszfin (1c) NMR spektrumai	88
10. melléklet. A dimetil-fenil-foszfin (7a) NMR spektrumai.....	90
11. melléklet. A dibutil-fenil-foszfin (7b) NMR spektrumai	92
12. melléklet. A diciklopentil-fenil-foszfin (7c) NMR spektrumai	94
13. melléklet. A metil-bisz-(metaszulfonált-fenil)-foszfin (6a) NMR spektrumai.....	96
14. melléklet. A butil-bisz-(metaszulfonált-fenil)-foszfin (6b) NMR spektrumai	98
15. melléklet. A ciklopentil-bisz-(metaszulfonált-fenil)-foszfin (6c) NMR spektrumai.....	100
16. melléklet. A dimetil-(metaszulfonált-fenil)-foszfin (12a) NMR spektrumai	102
17. melléklet. A dibutil-(metaszulfonált-fenil)-foszfin (12b) NMR spektrumai.....	104
18. melléklet. A diciklopentil-(metaszulfonált-fenil)-foszfin (12c) NMR spektrumai.....	106

1. melléklet Az 5-acil és a 7 π -allil komplexek *jmod* ^{13}C -NMR spektruma



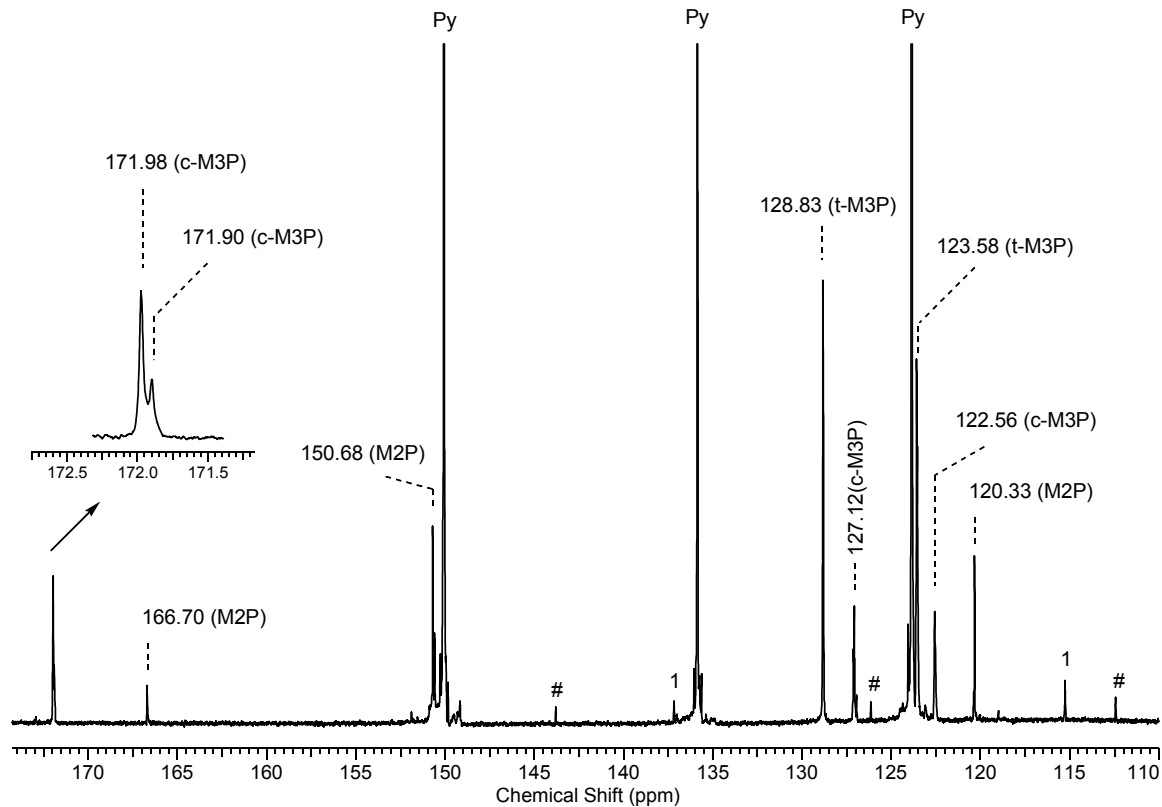
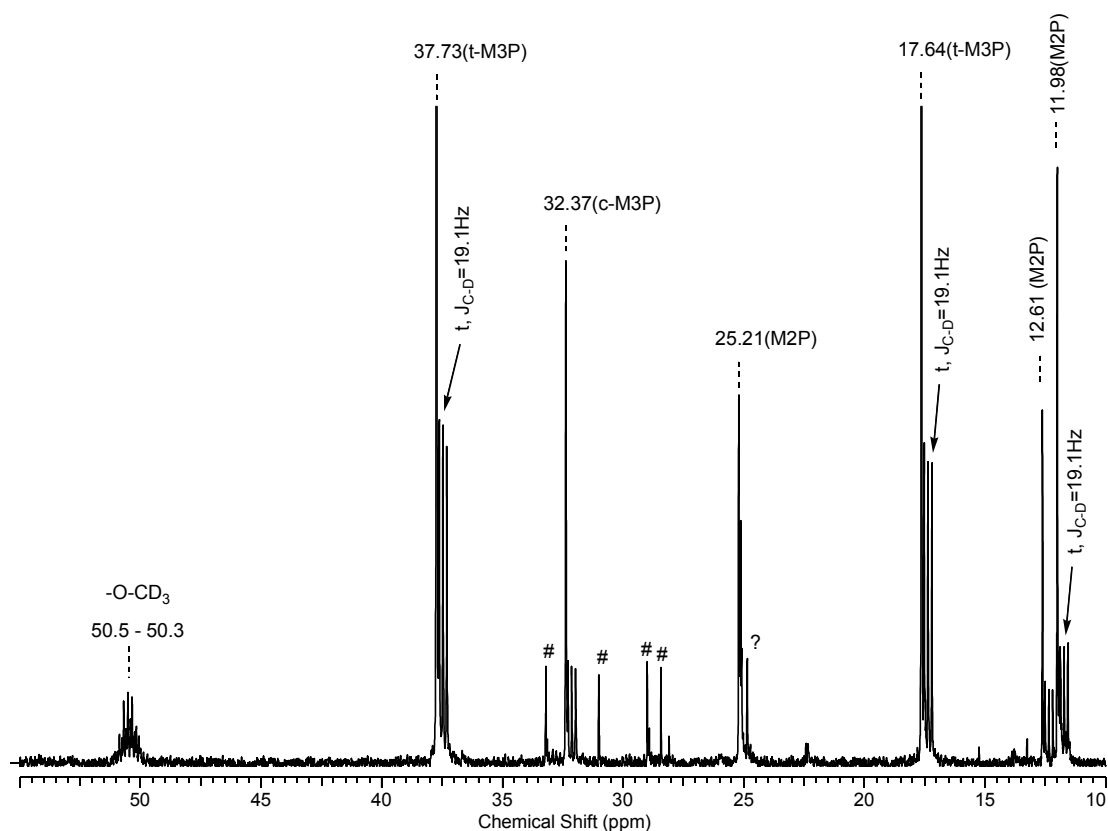
* reagálatlan krotal-bromid

2. melléklet A 7 π -allil komplex ^{13}C -NMR spektruma



#: hexán

3. melléklet A M3P izomerek NMR spektruma



#: Vinil-ciklohexén, 1: butadién.
Az 55 – 110 ppm tartományban nincs jel.

4. melléklet A különböző hidroformilezési technológiák jellemzői ^{164, 165}

a) Kobalt alapú hidroformilezési technológiák összehasonlítása

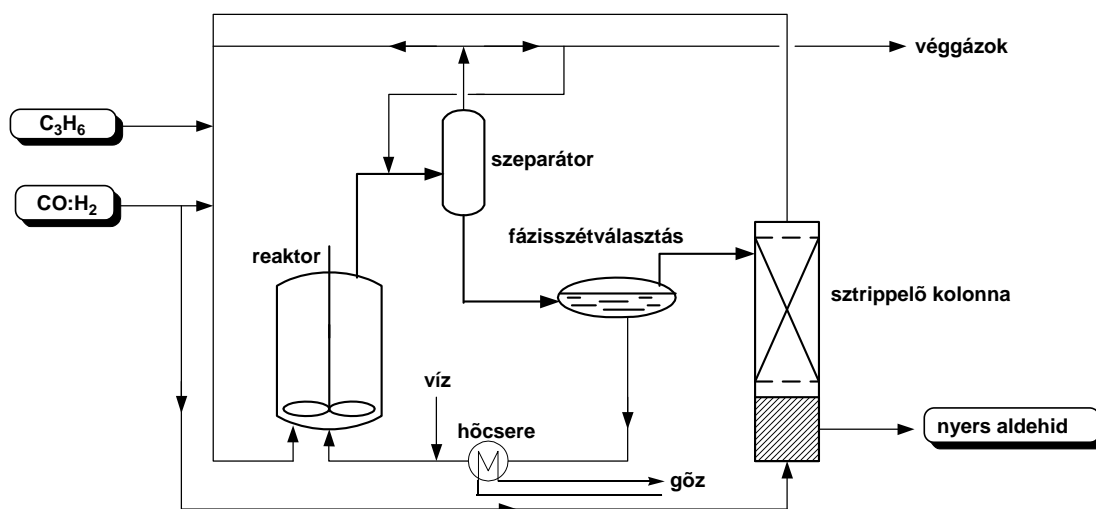
Eljárás	BASF	Exxon	Shell
Termék	aldehidek	aldehidek	alkoholok
Ligandum	H, CO	H, CO	H, CO, P(ⁿ Bu) ₃ vagy PL ₃ *
Hőmérséklet (°C)	150 – 180	175	150 – 190
Nyomás (bar)	270-300	290-300	40 – 80
Katalizátor (m/m%)	0.1 – 1	0.3	0.5 – 1
Alapanyag	Oktén-1	C ₆ -C ₁₂	C ₇ -C ₁₄
CO / H ₂	1:1	1:1.16	0.5:1
n/iso arány	4	nincs adat	7.3
Környezeti faktor ⁷³		0.6 – 0.9	

Más alkil, vagy cikloalkil-foszfínok is használatosak. ^{166, 167} P/Co = 1:1 – 3:1

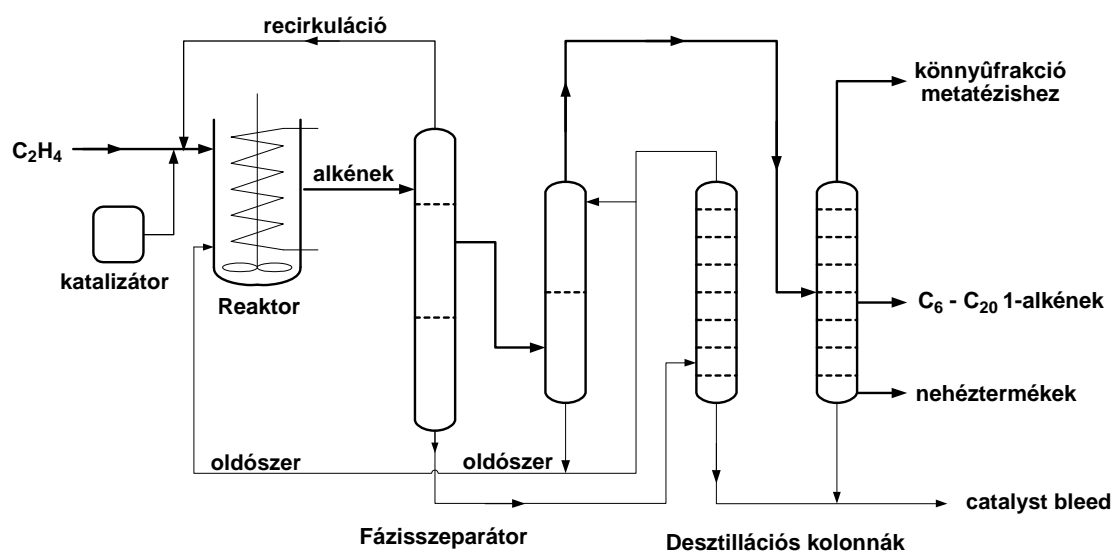
b) Ródium alapú hidroformilezési technológiák összehasonlítása

Eljárás	Ruhrchemie	Ruhrchemie Rhon/Pôluenc	Union Carbide Corp.
Termék	aldehidek	aldehidek	alkoholok
Ligandum	H, CO	H, CO, P(C ₆ H ₄ - <i>m</i> -SO ₃ Na) ₃	H, CO, P(C ₆ H ₅) ₃
Hőmérséklet	100 – 140°C	60-120°C	85 – 90°C
Nyomás	20-30bar	40-60 bar	18 – 20 bar
Katalizátor m/m%	0.01 – 0.0001	0.01 – 0.1	240-270 ppm
Alapanyag	Oktén-1	propilén	propilén
CO / H ₂	1 : 1	0.98-1.03	1:1.07
Vizes/Szerves fázis	-	4 – 9	-
n/iso arány	~ 1	93:7 – 97:3	~ 11
Környezeti faktor		0.04 – < 0.1	
Referencia	¹⁶⁴		

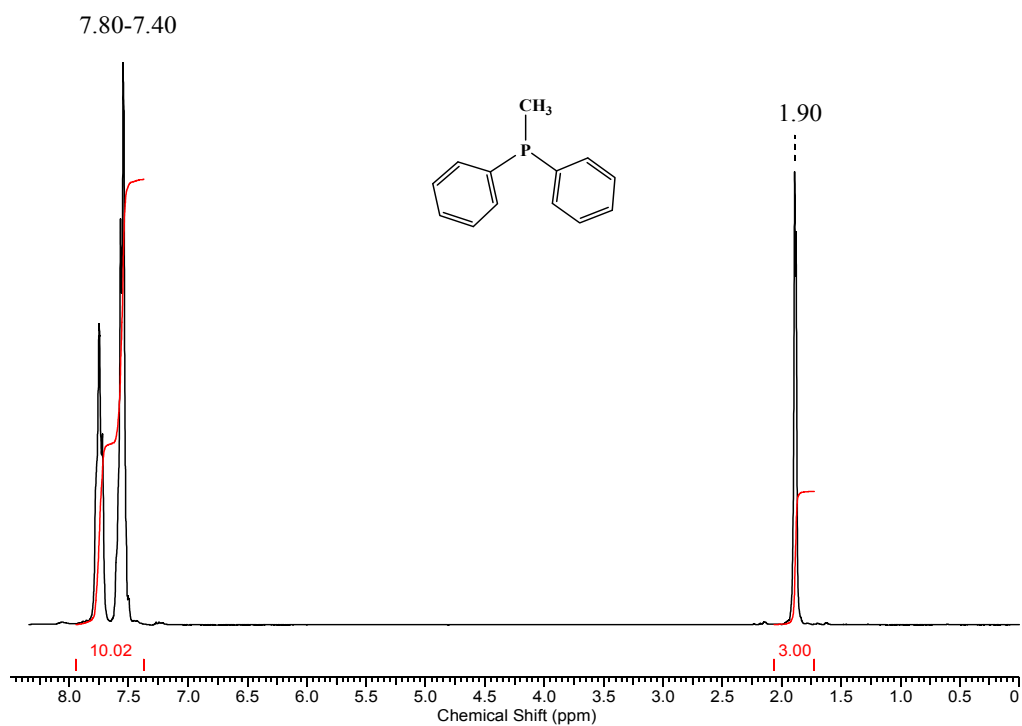
5. melléklet A Ruhrchemie/Rhône-Poulenc eljárás folyamatábrája



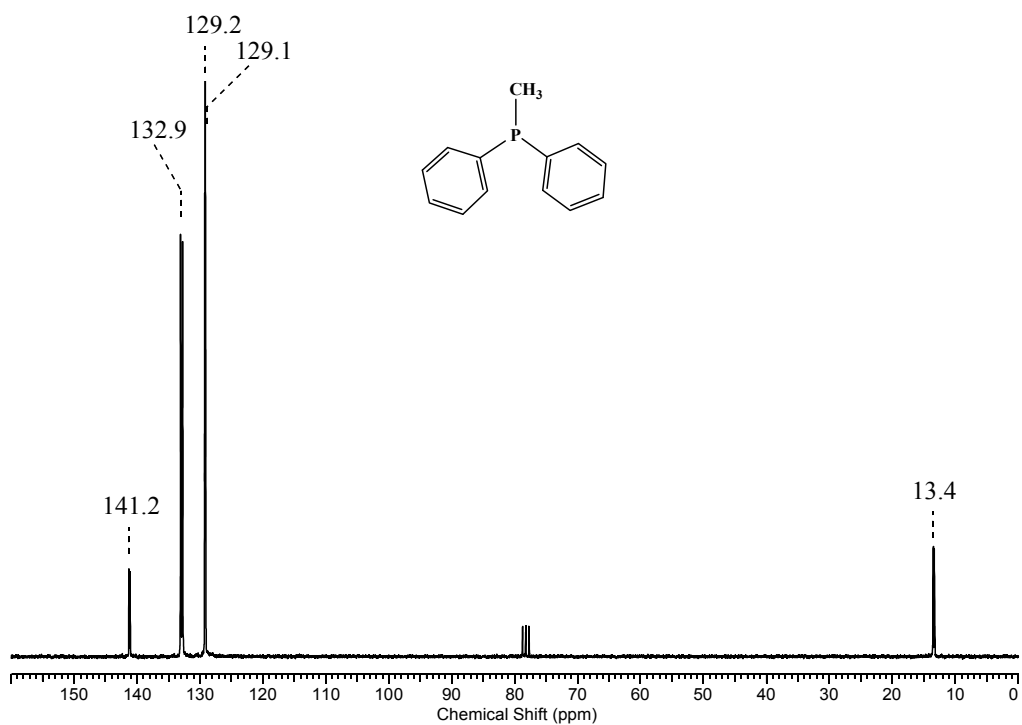
6. melléklet A SHOP eljárás folyamatábrája



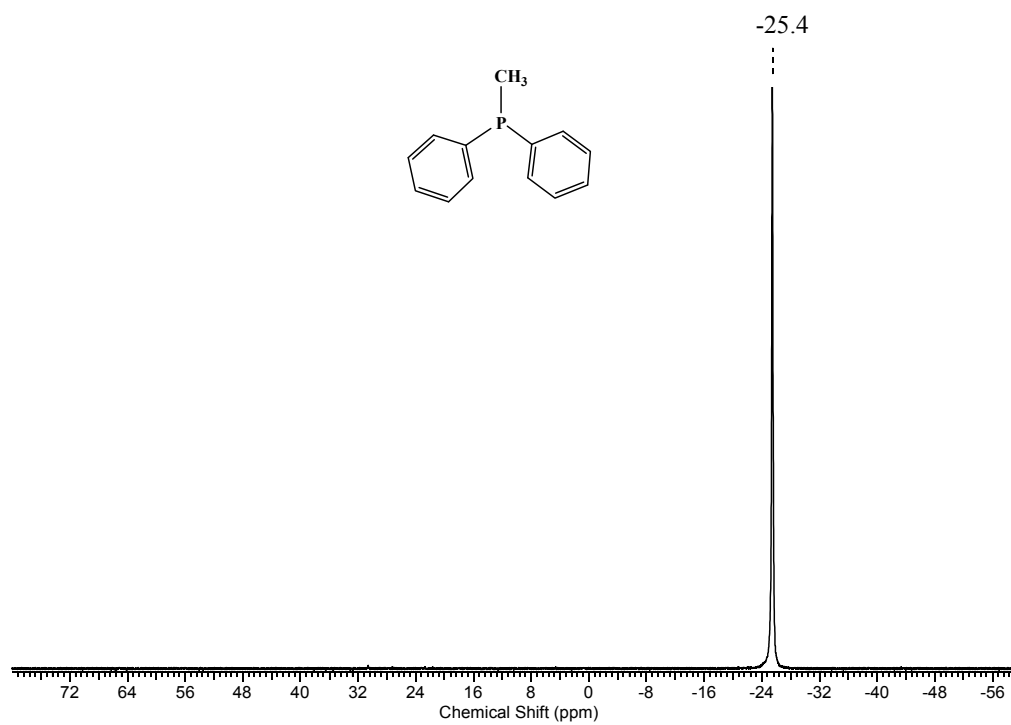
7. melléklet A metil-difenilfoszfin (1a) NMR spektrumai



A $(\text{CH}_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ^1H -NMR spektruma CDCl_3 -ban

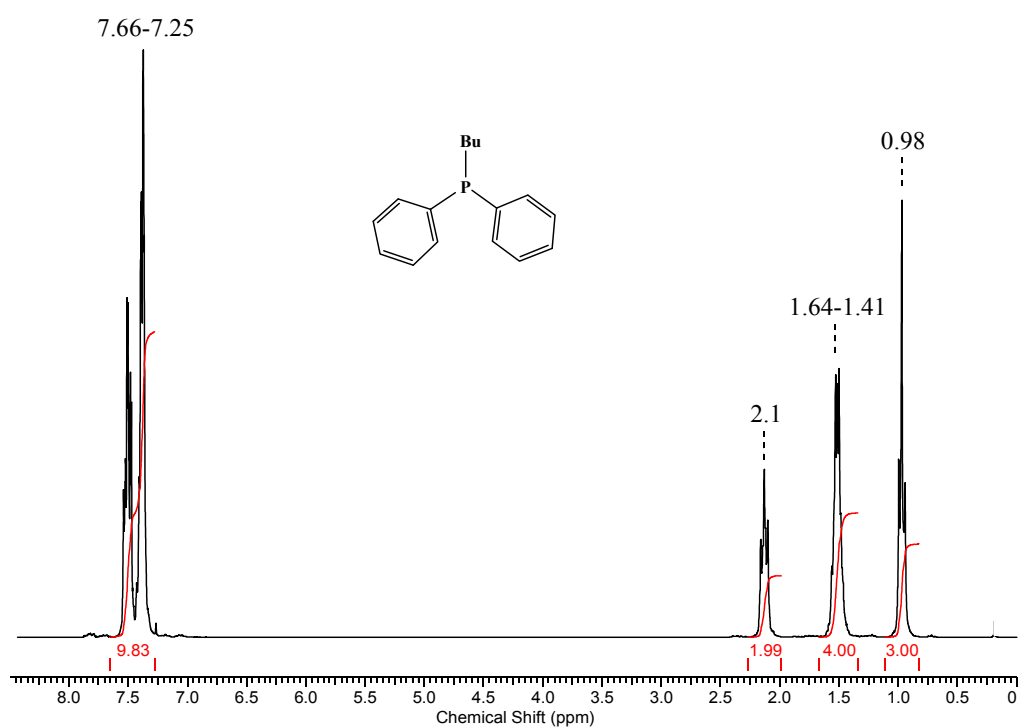


A $(\text{CH}_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma CDCl_3 -ban

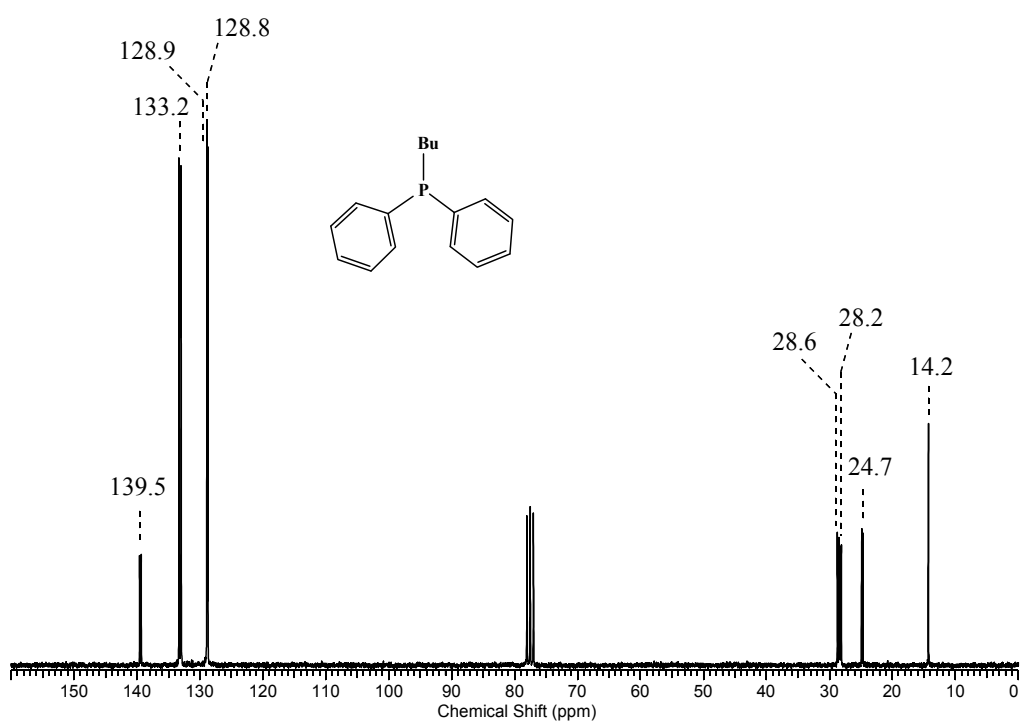


A $(\text{CH}_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma CDCl_3 -ban

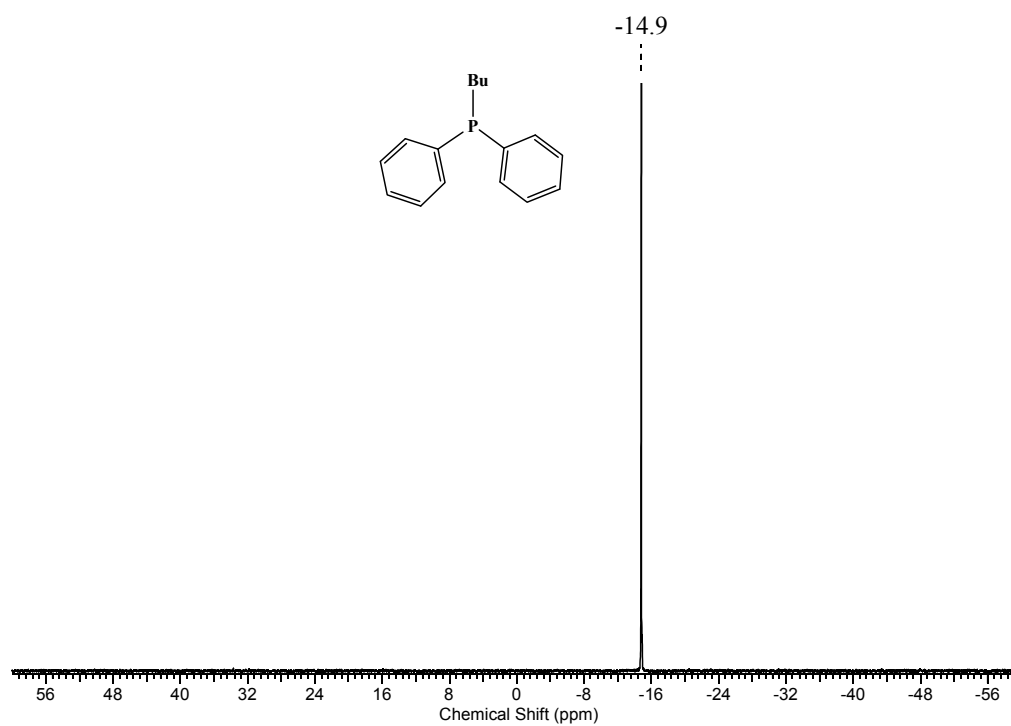
8. melléklet A *n*-butil-difenilfoszfin (**1b**) NMR spektrumai



A *n*-BuP(C₆H₅)₂ ¹H-NMR spektruma CDCl₃-ban

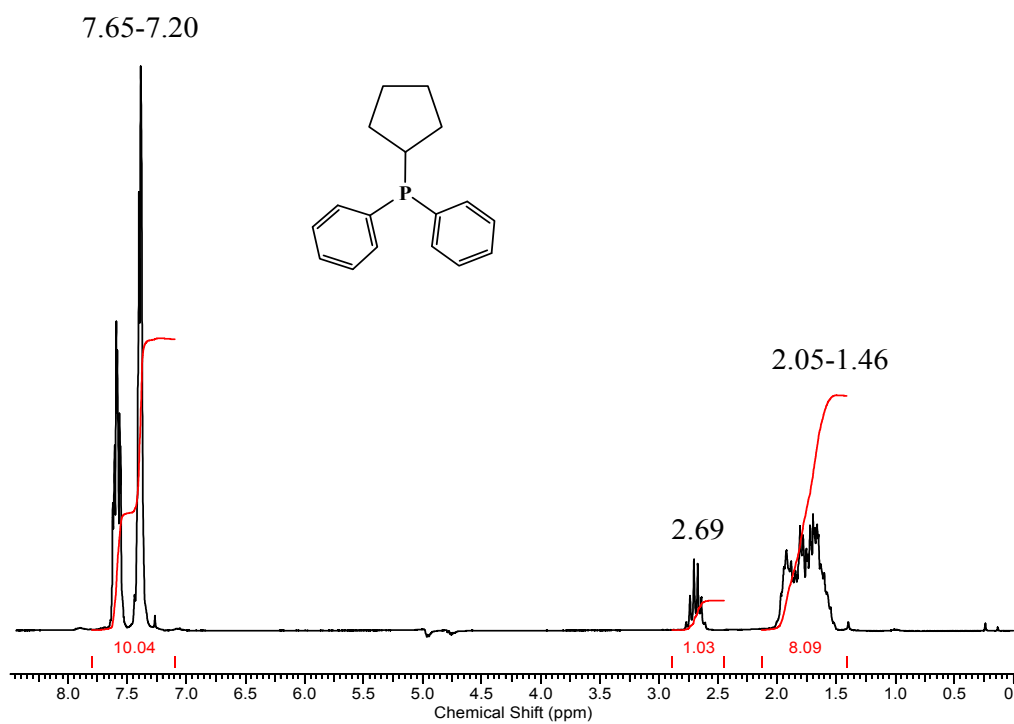


A *n*-BuP(C₆H₅)₂ ¹³C{¹H}-NMR spektruma CDCl₃-ban

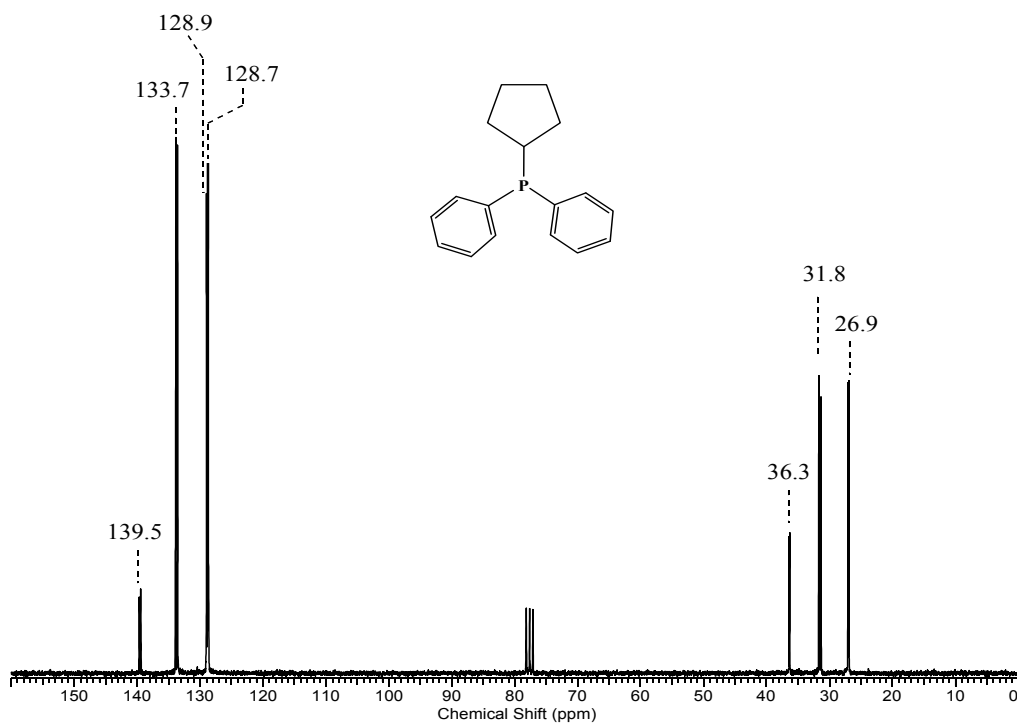


A $n\text{-BuP(C}_6\text{H}_5)_2$ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma CDCl_3 -ban

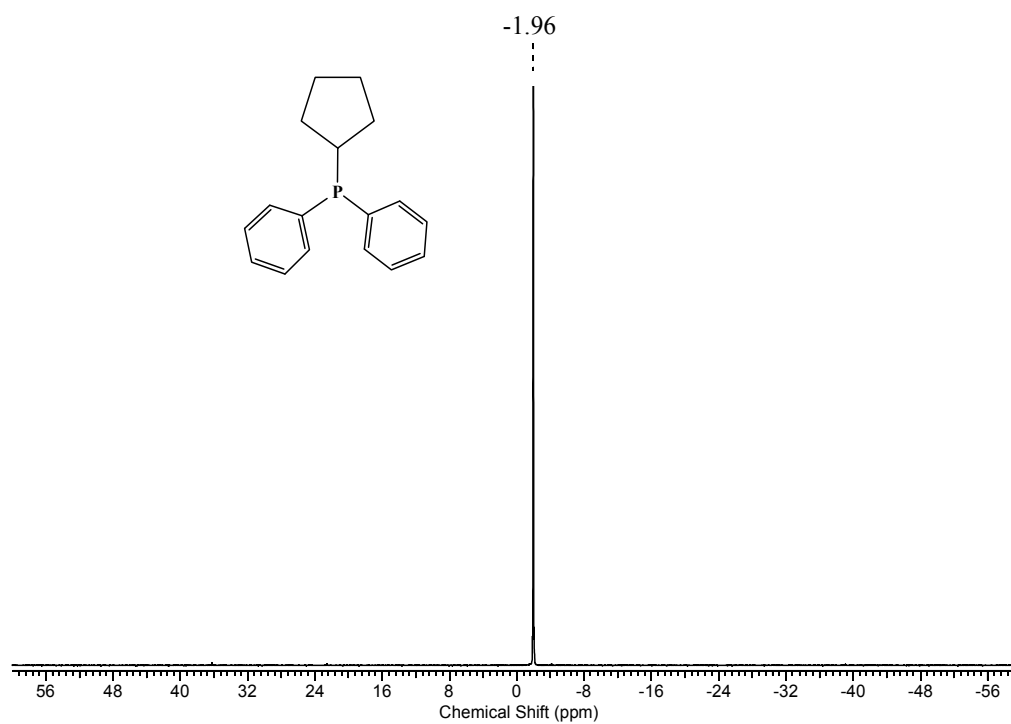
9. melléklet: A ciklopentil-fenil-foszfín (1c) NMR spektrumai



A $\text{CpP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ^1H -NMR spektruma CDCl_3 -ban

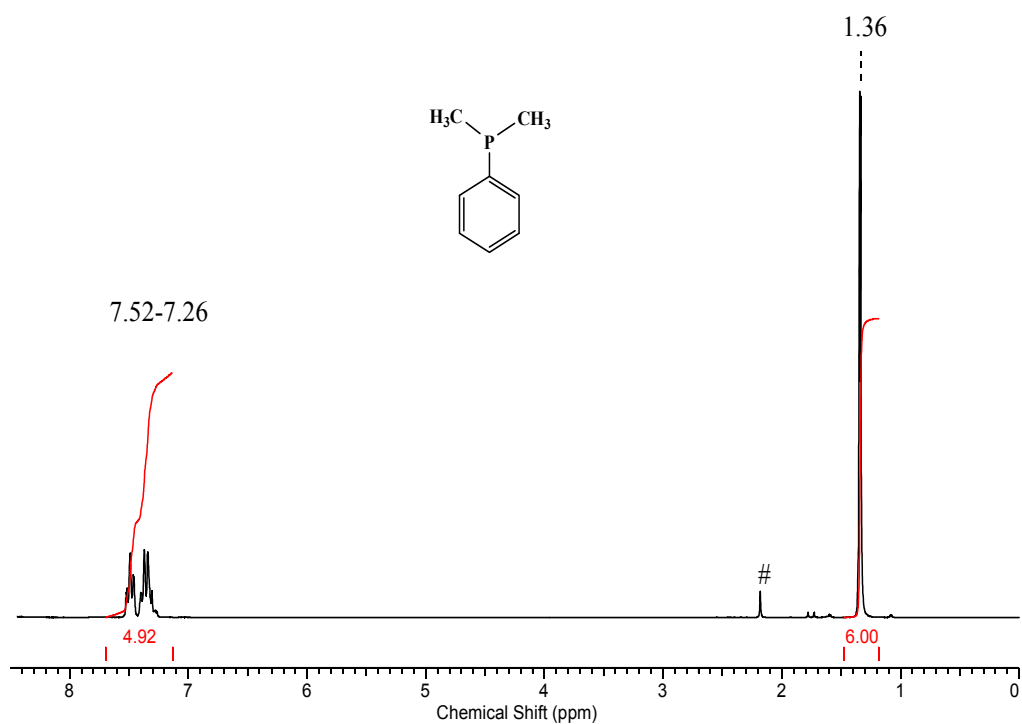


A $\text{CpP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma CDCl_3 -ban

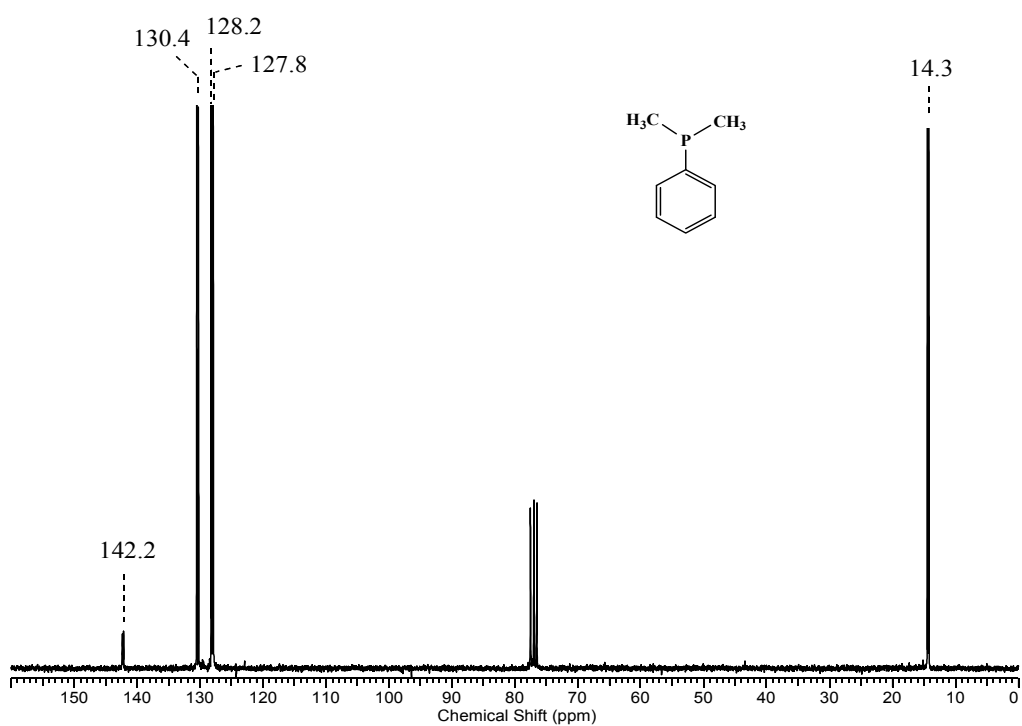


A $\text{CpP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma CDCl_3 -ban

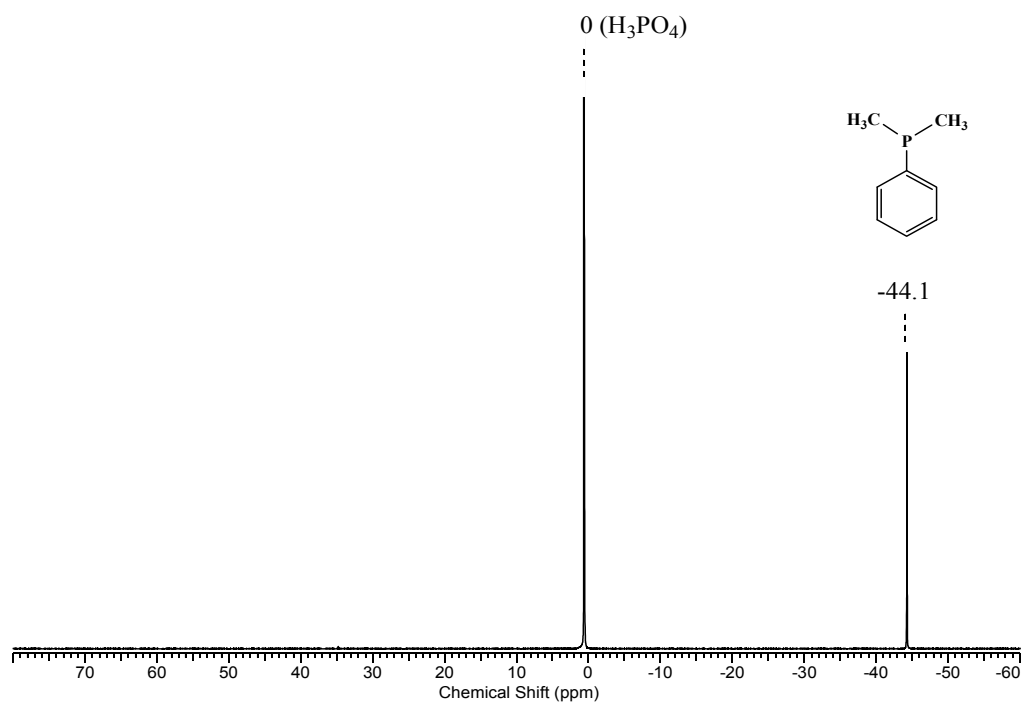
10. melléklet. A dimetil-fenil-foszfín (**7a**) NMR spektrumai



A $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$ $^1\text{H-NMR}$ spektruma CDCl_3 -ban. # ismeretlen szennyeződés

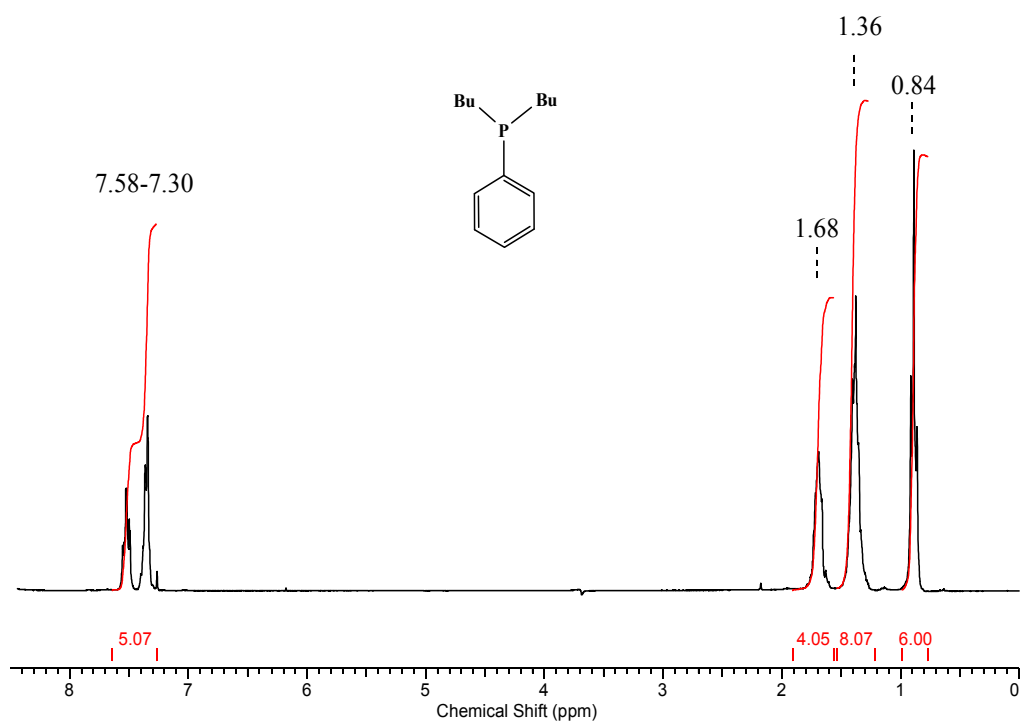


A $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma CDCl_3 -ban

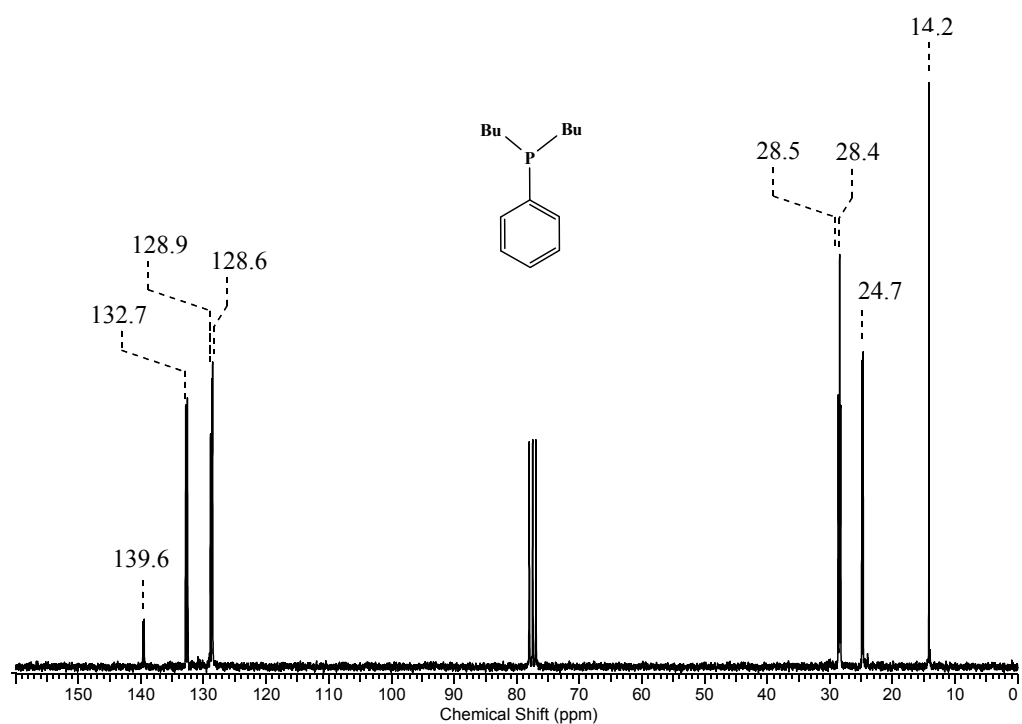


A (CH₃)₂P(C₆H₅) ³¹P{¹H}-NMR spektruma CDCl₃-ban

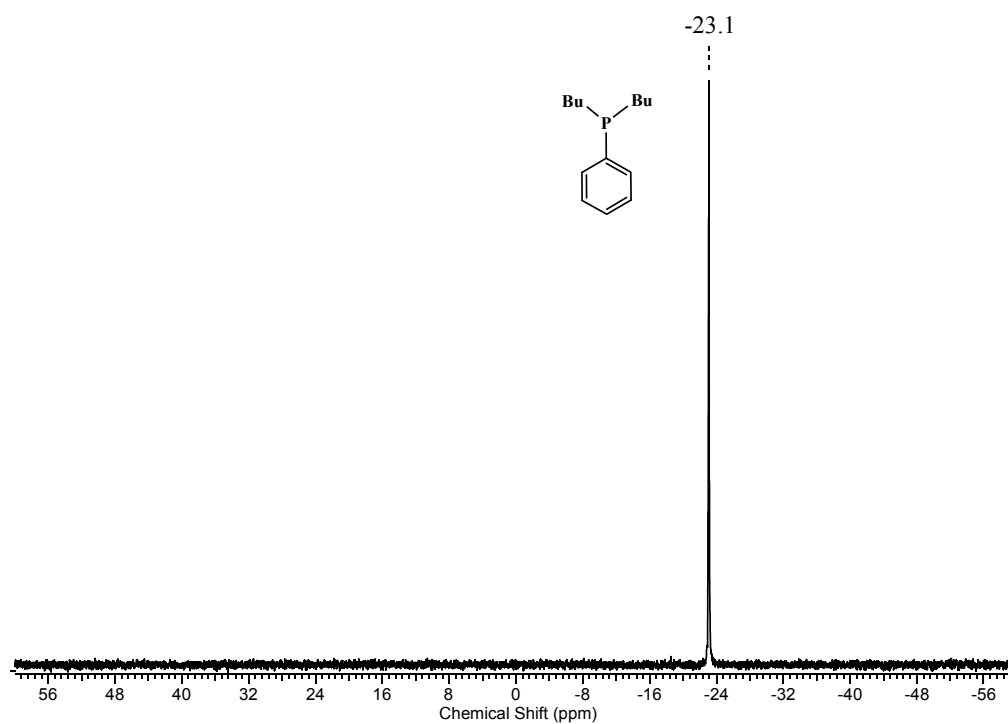
11. melléklet. A dibutil-fenil-foszfín (7b) NMR spektrumai



A Bu₂P(C₆H₅) ¹H-NMR spektruma CDCl₃-ban

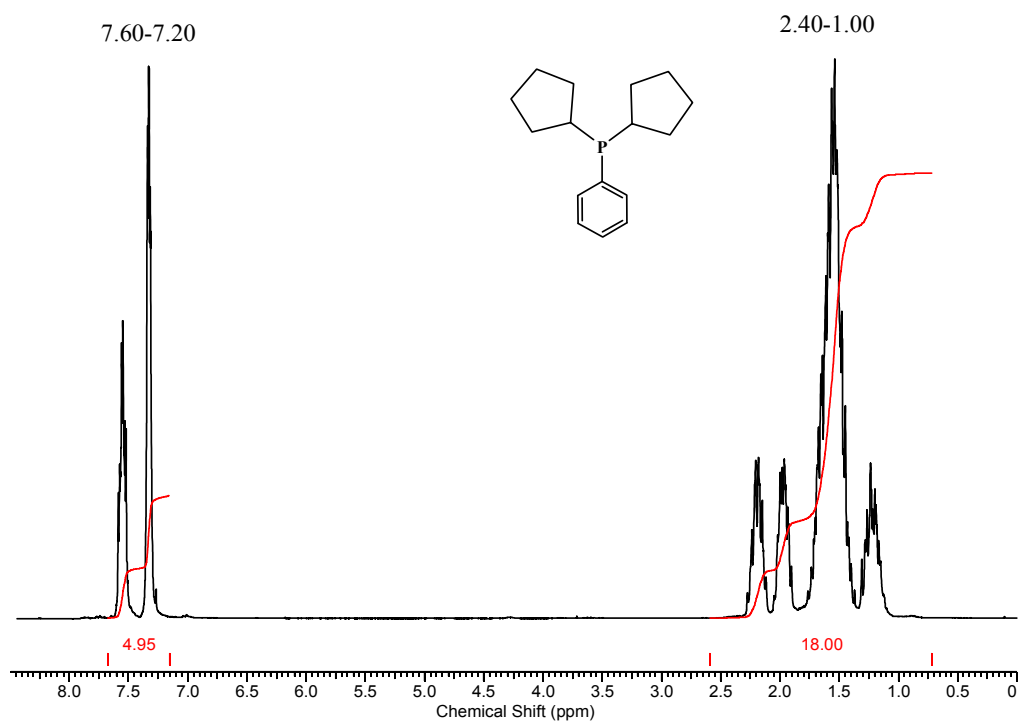


A Bu₂P(C₆H₅) ¹³C{¹H}-NMR spektruma CDCl₃-ban

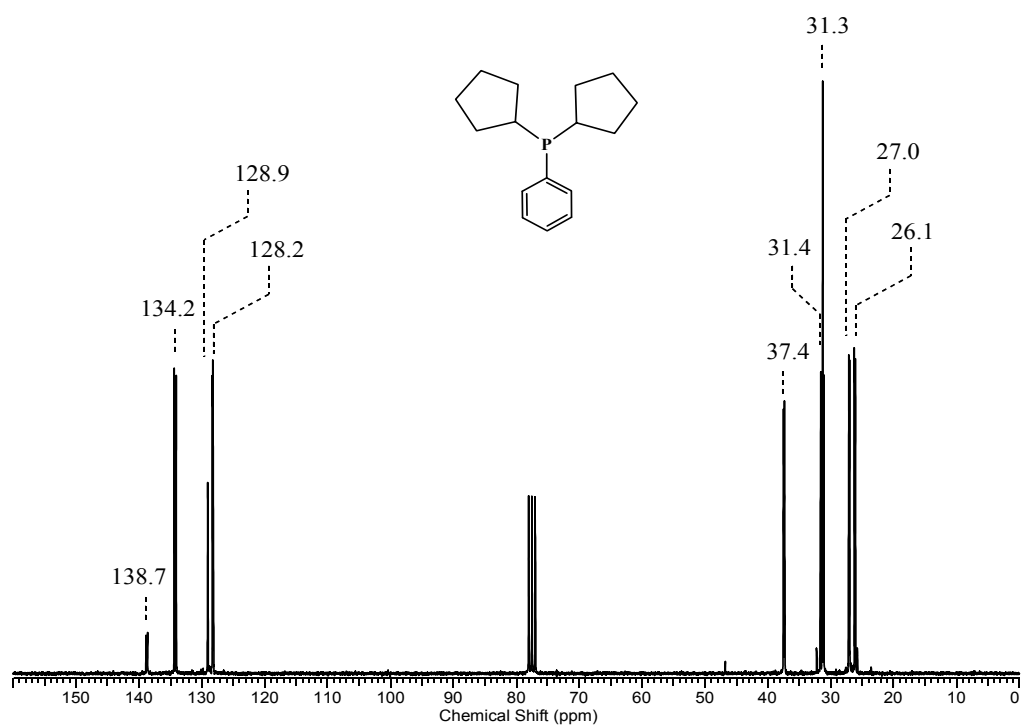


A $\text{Bu}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma CDCl_3 -ban

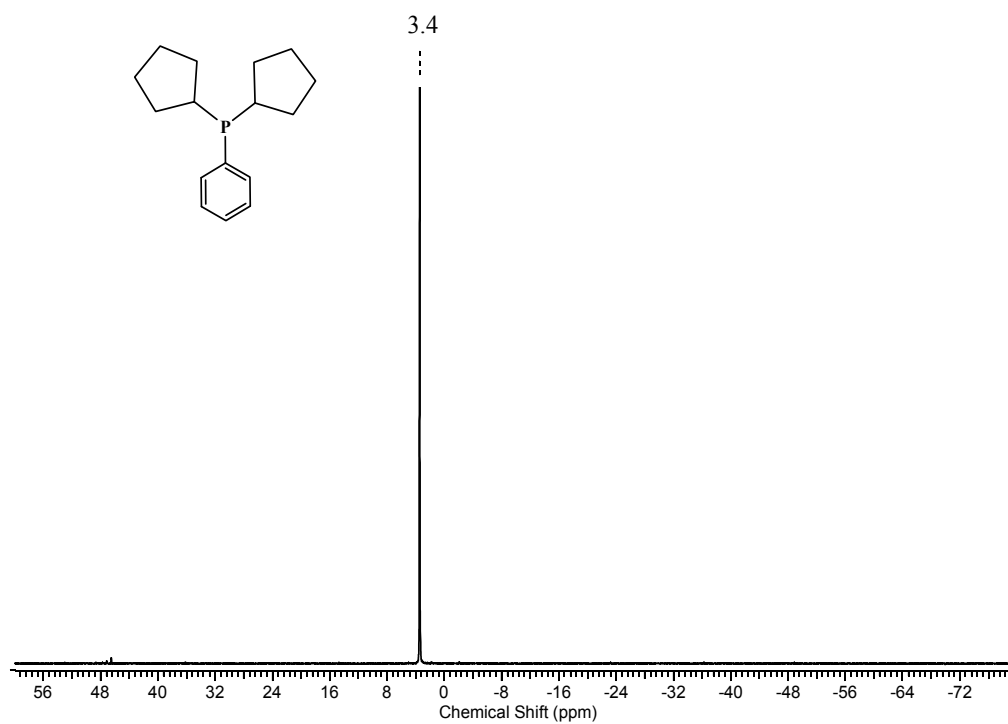
12. melléklet. A diciklopentil-fenil-foszfín (7c) NMR spektrumai



A $\text{Cp}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ^1H -NMR spektruma CDCl_3 -ban

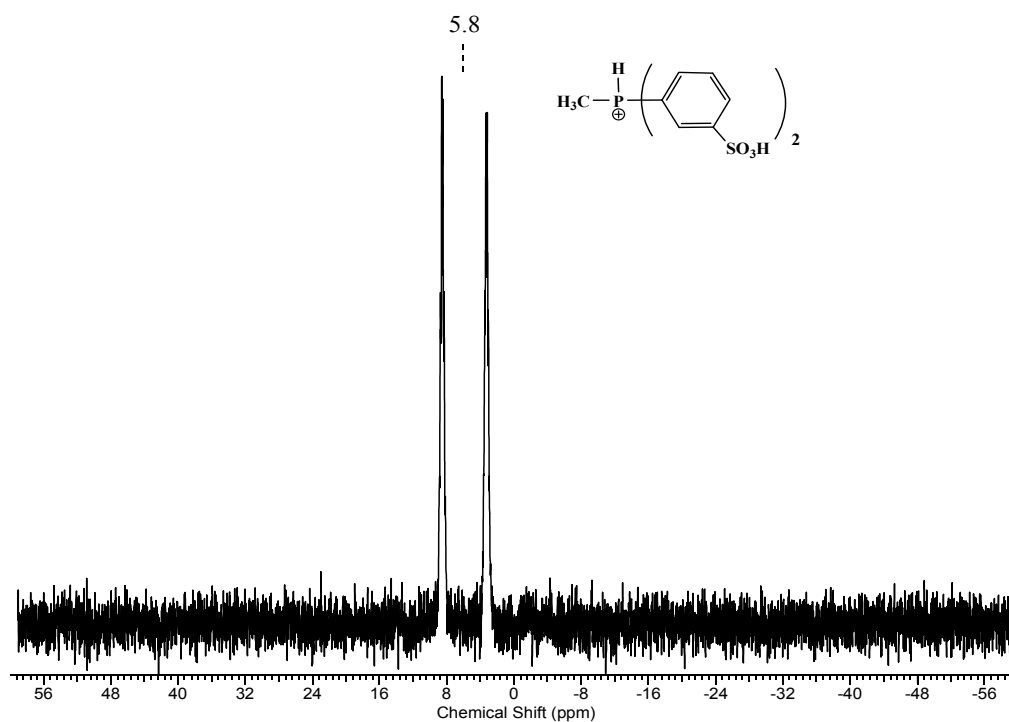


A $\text{Cp}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma CDCl_3 -ban

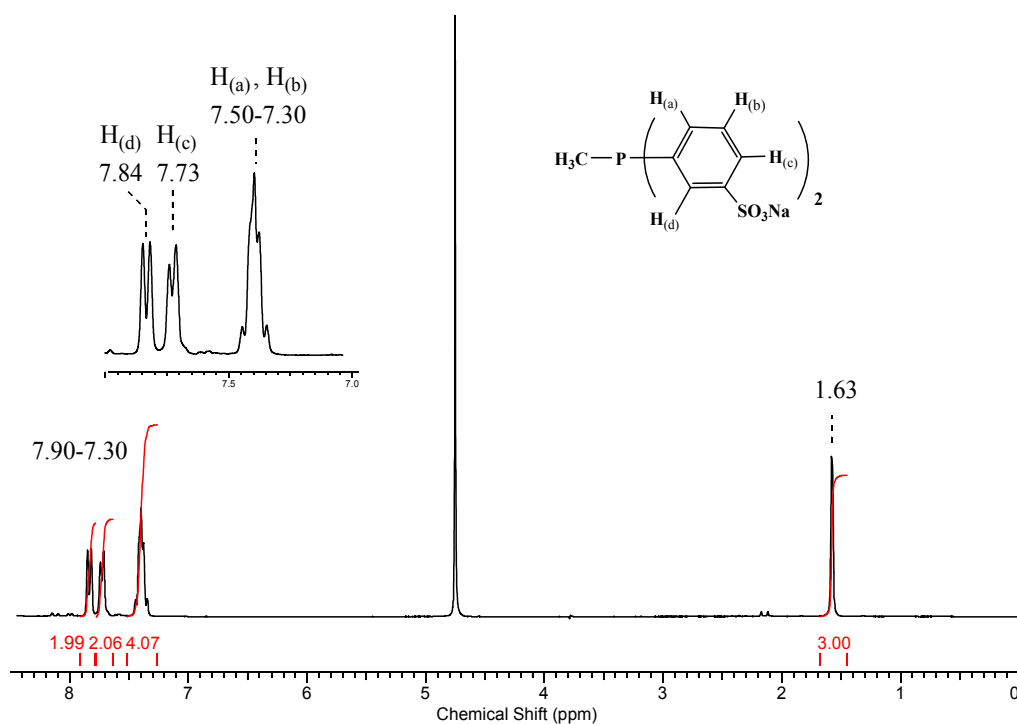


A $\text{Cp}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma CDCl_3 -ban

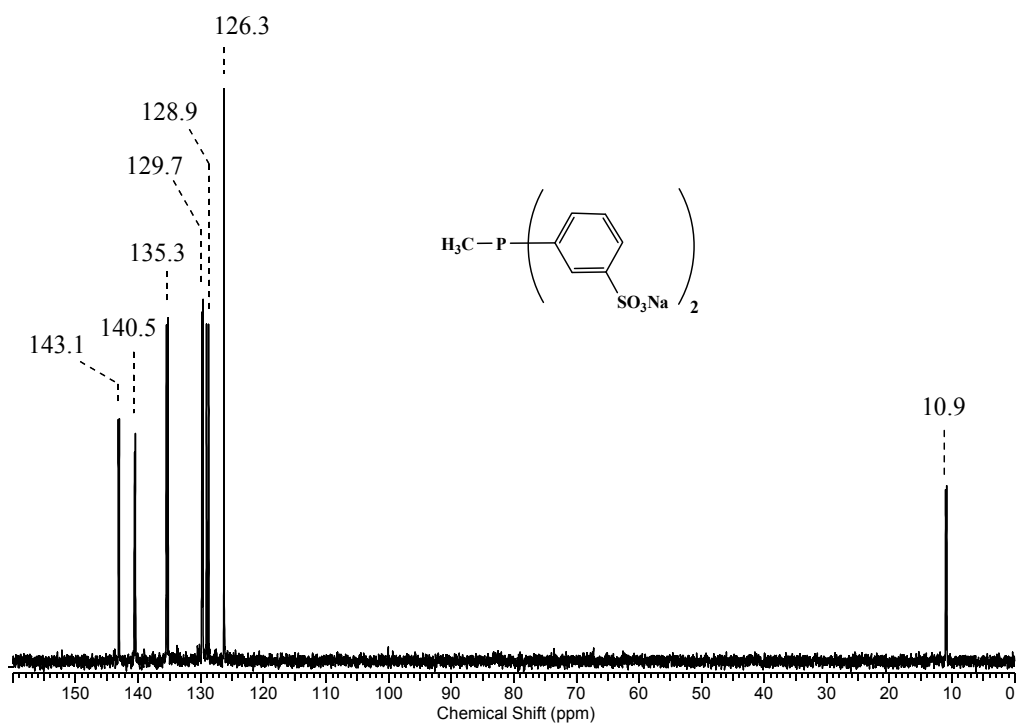
13. melléklet. A metil-bisz-(metaszulfonált-fenil)-foszfin (**6a**) NMR spektrumai



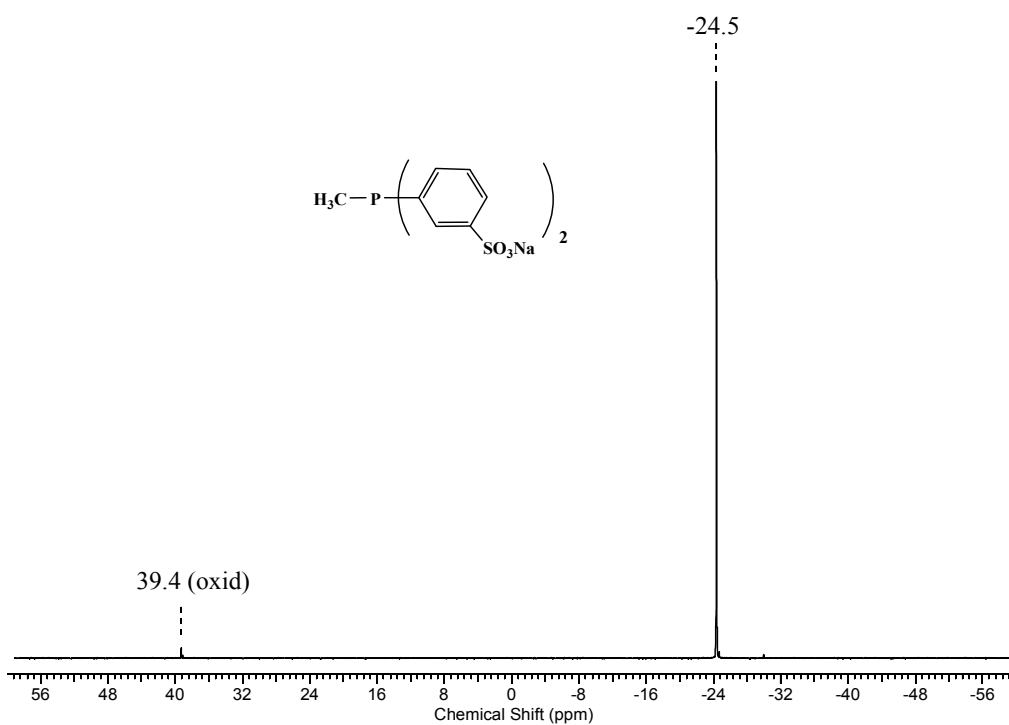
A $(\text{CH}_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{H})_2$ ^{31}P -NMR spektruma $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -ben



A $(\text{CH}_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{Na})_2$ ^1H -NMR spektruma D_2O -ban (# ismeretlen szennyeződés)

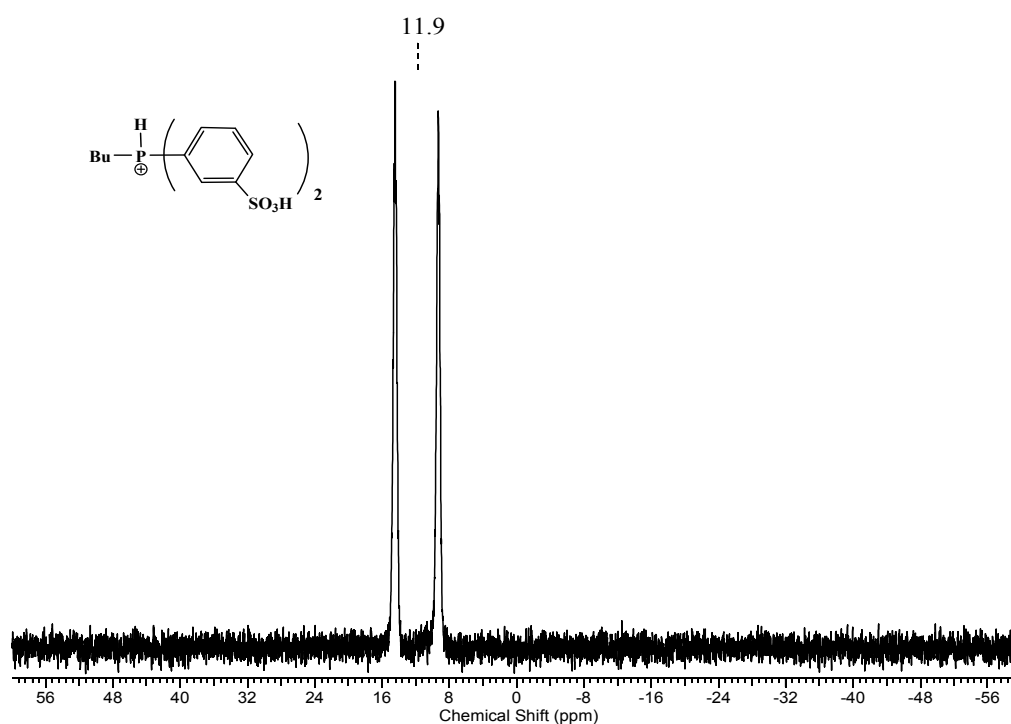


A $(\text{CH}_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{Na})_2$ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma D_2O -ban

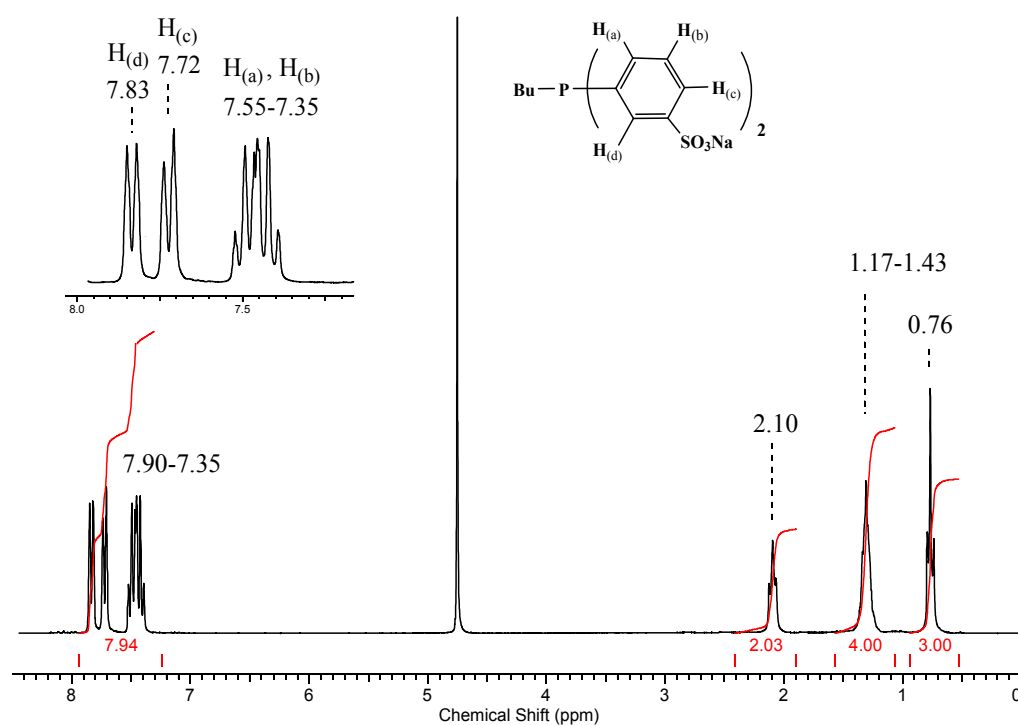


A $(\text{CH}_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{Na})_2$ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma D_2O -ban

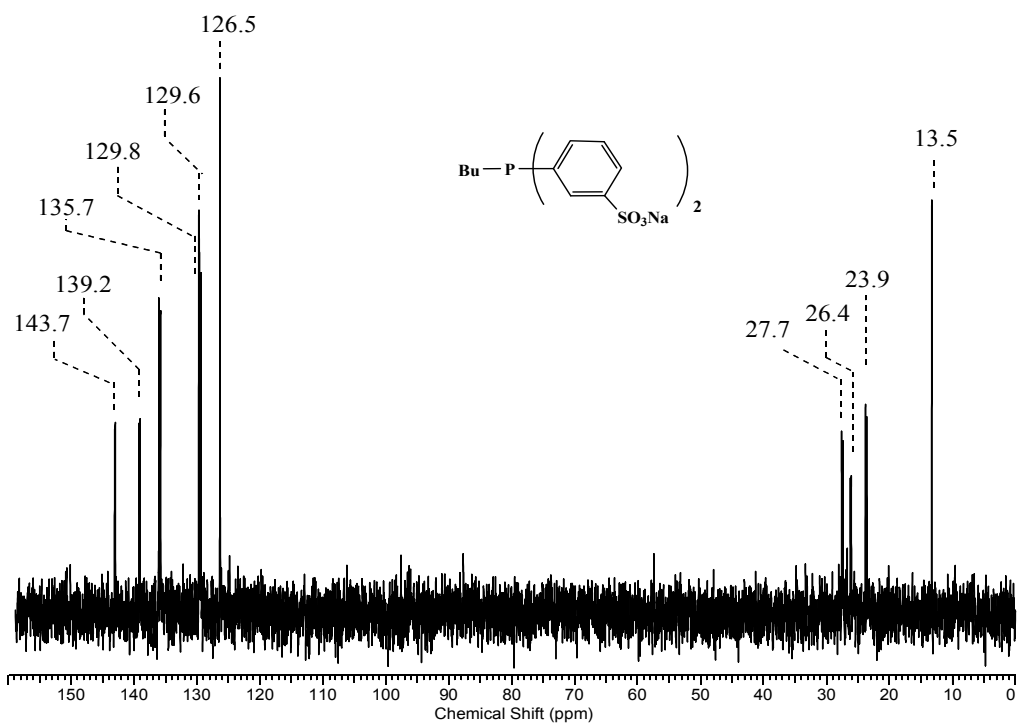
14. melléklet. A butil-bisz-(metaszulfonált-fenil)-foszfin (**6b**) NMR spektrumai



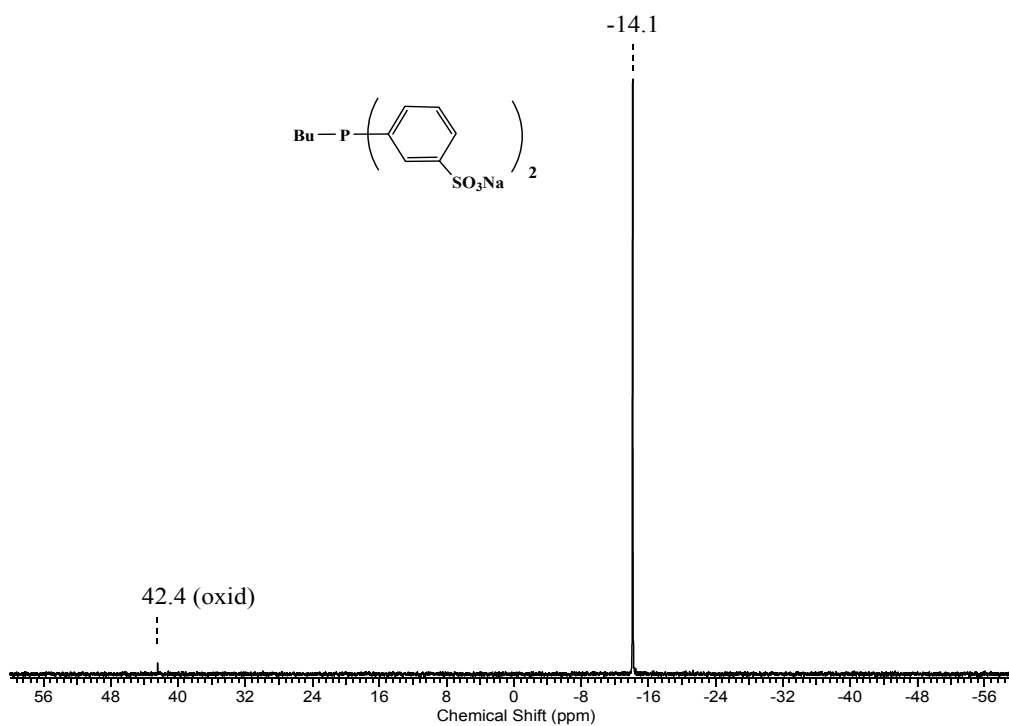
A $\text{BuP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{H})_2$ ^{31}P -NMR spektruma $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -ben



A $\text{BuP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{H})_2$ ^1H -NMR spektruma D_2O -ban

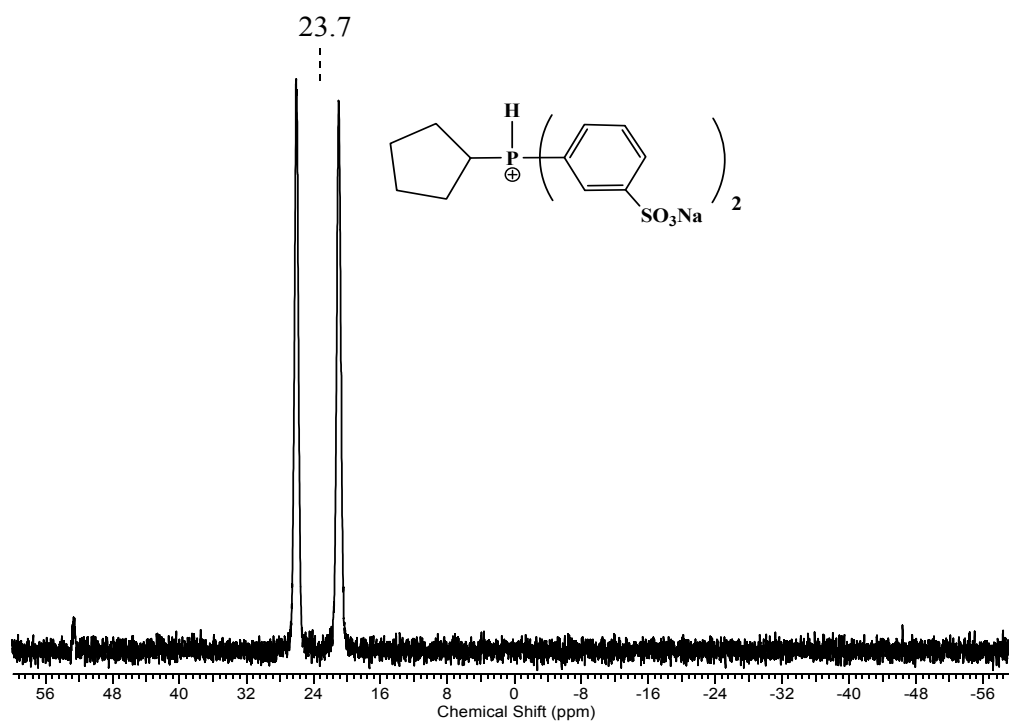


A $\text{BuP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{H})_2$ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma D_2O -ban

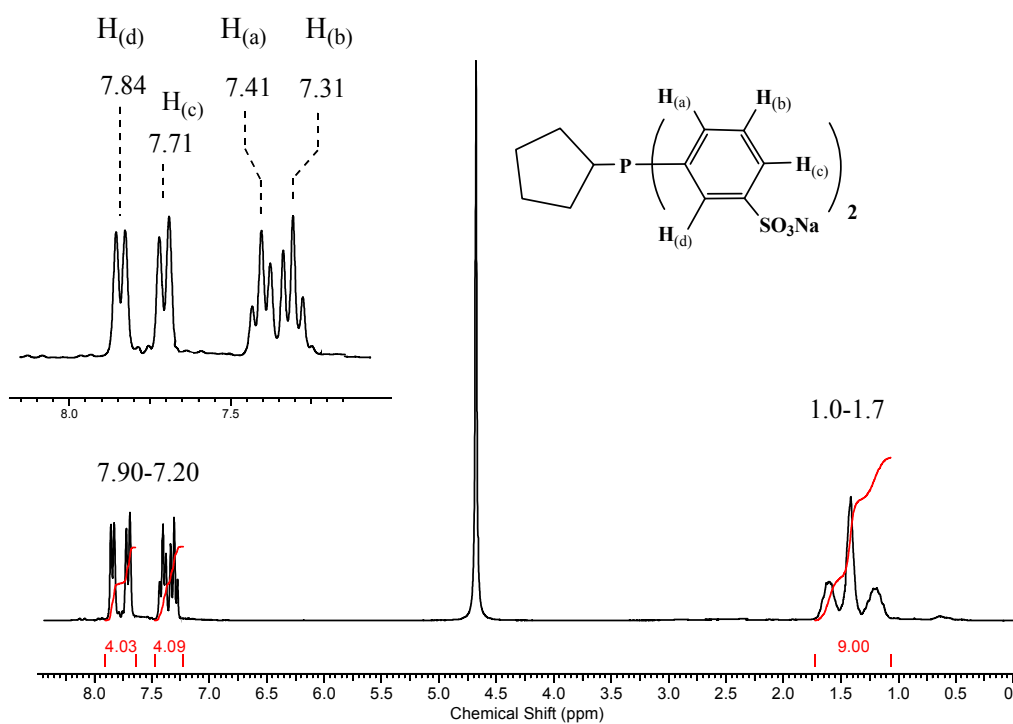


A $\text{BuP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{H})_2$ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma D_2O -ban

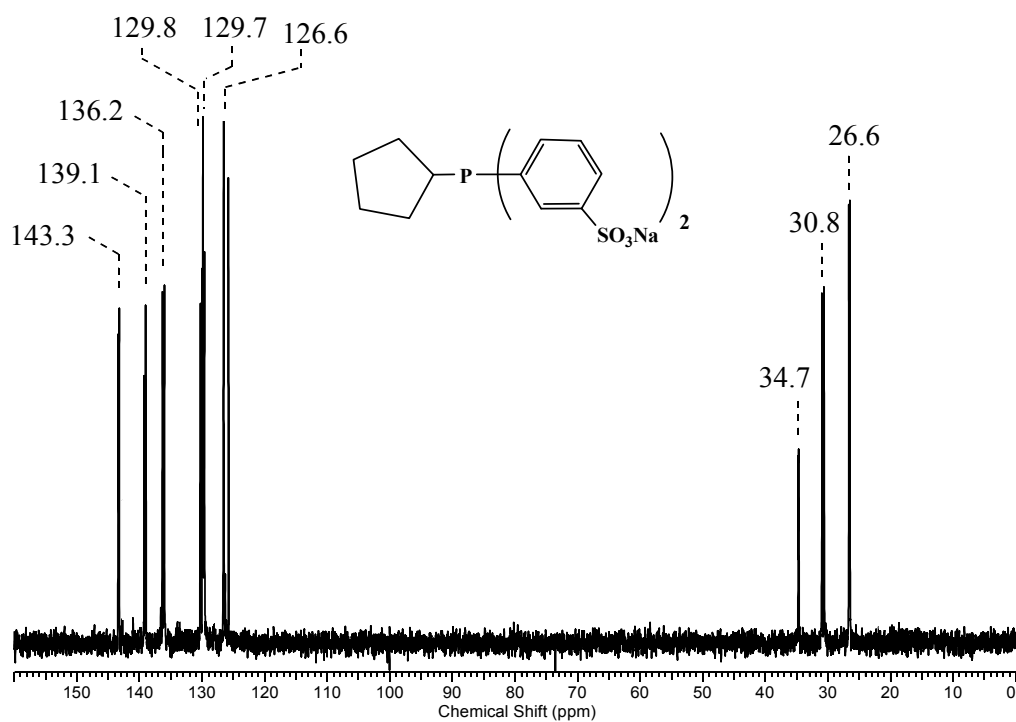
15. melléklet. A ciklopentil-bisz-(metaszulfonált-fenil)-foszfin (**6c**) NMR spektrumai



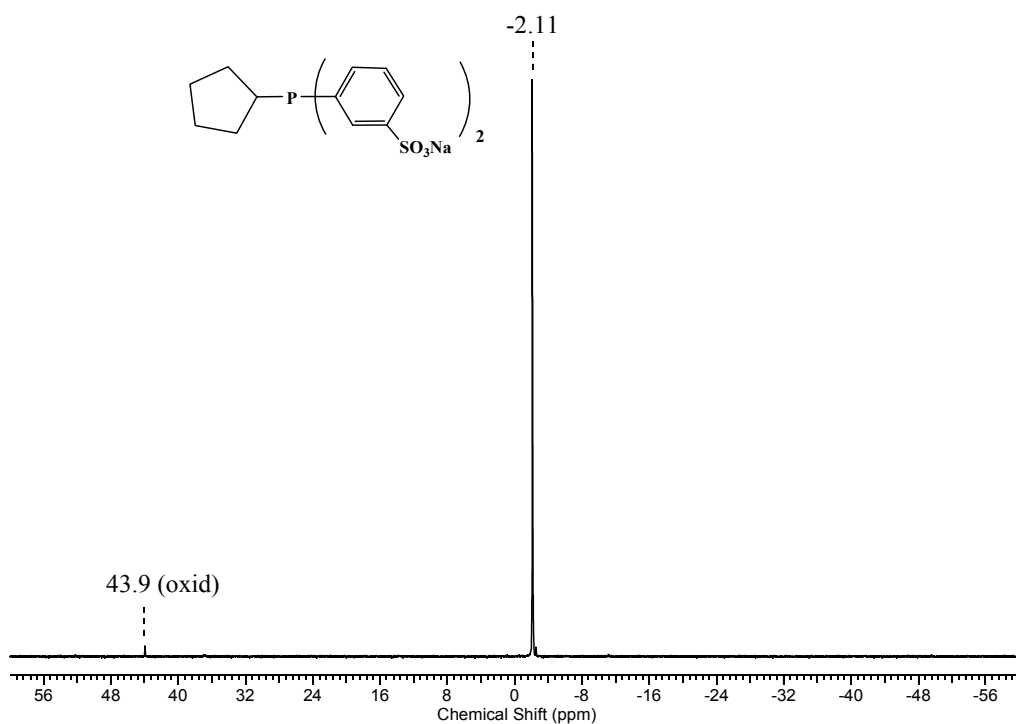
A $\text{CpP}^+\text{H}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{H})_2$ ^{31}P -NMR spektruma $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -ben



A $\text{CpP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{H})_2$ ^1H -NMR spektruma D_2O -ban

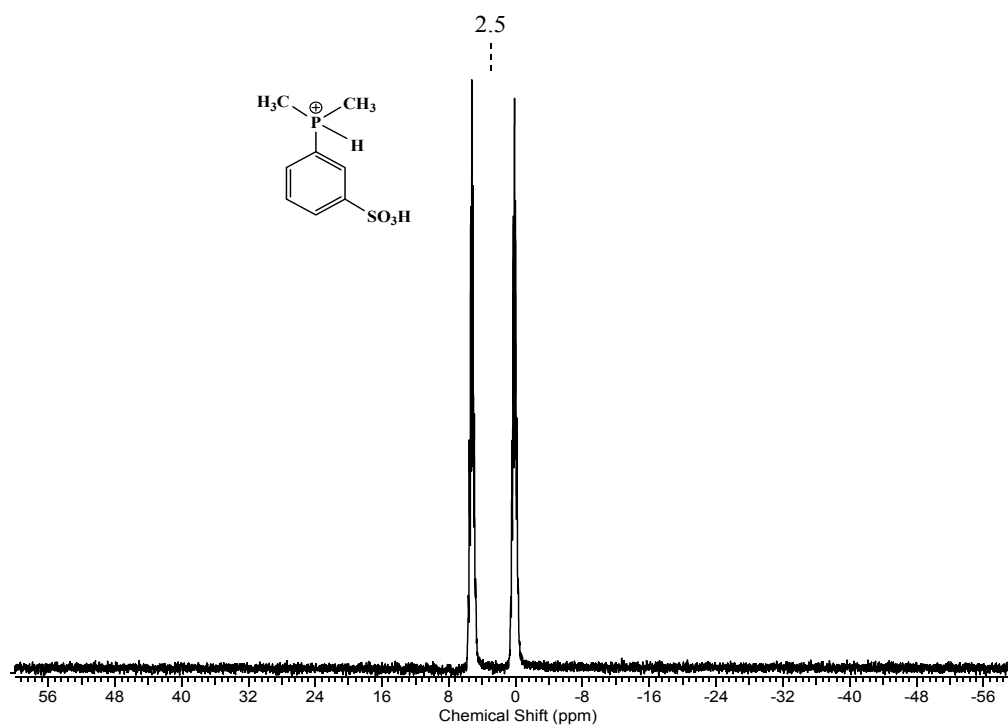


A $\text{CpP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{H})_2$ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma D_2O -ban

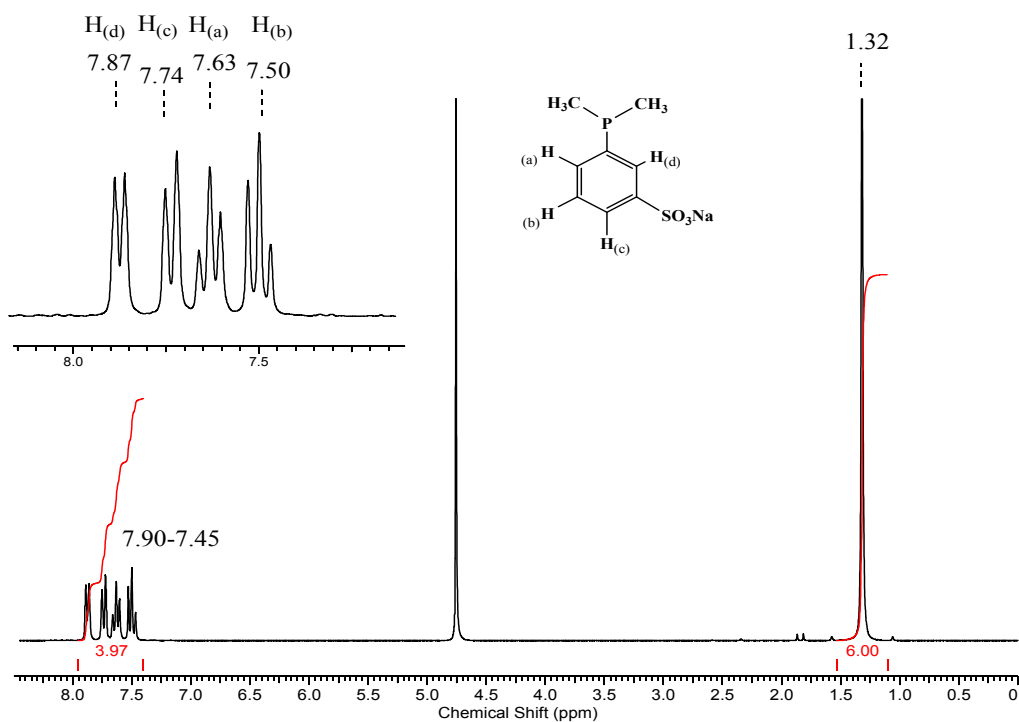


A $\text{CpP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{H})_2$ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma D_2O -ban

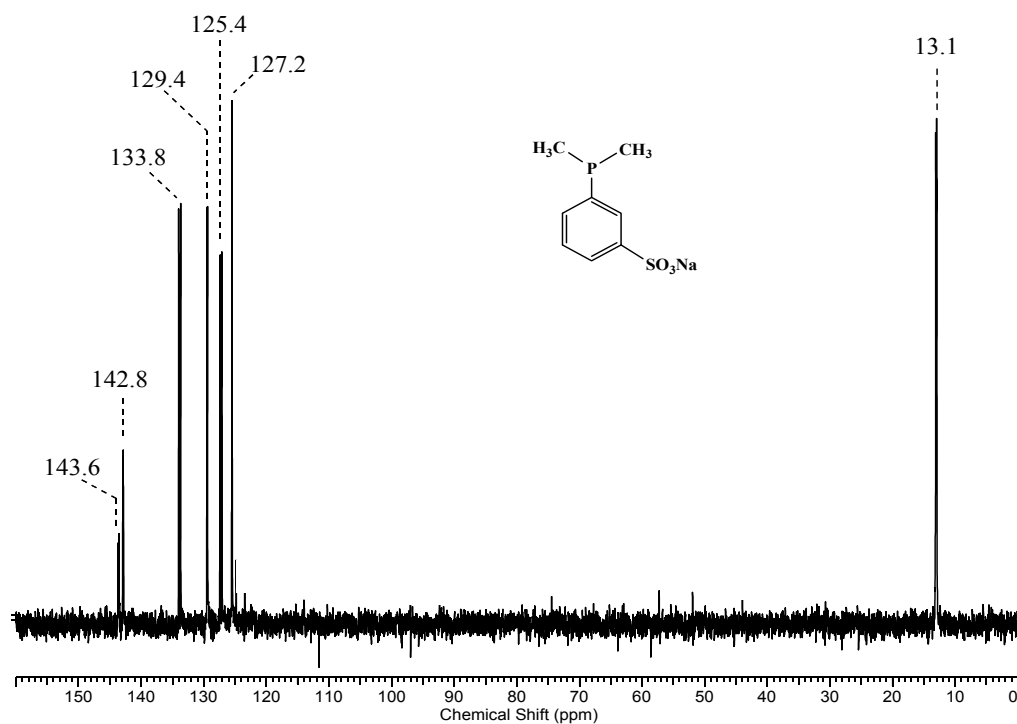
16. melléklet. A dimetil-(metaszulfonált-fenil)-foszfin (**12a**) NMR spektrumai



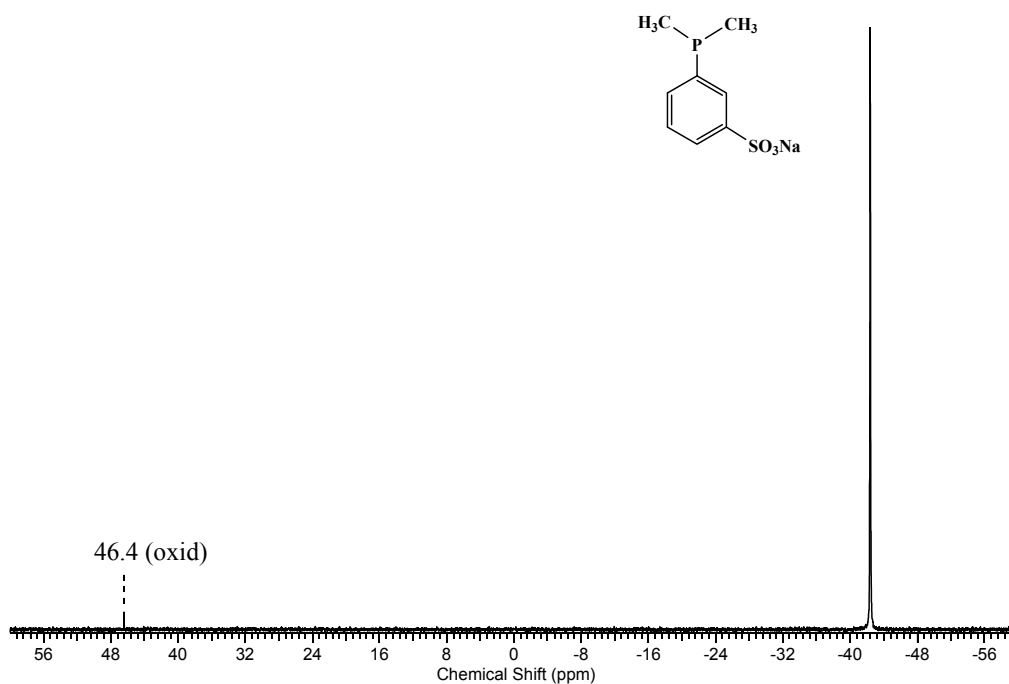
A $(\text{CH}_3)_2\text{P}^+\text{H}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{H})$ ^{31}P -NMR spektruma $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -ben



A $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{Na})$ ^1H -NMR spektruma D_2O -ban

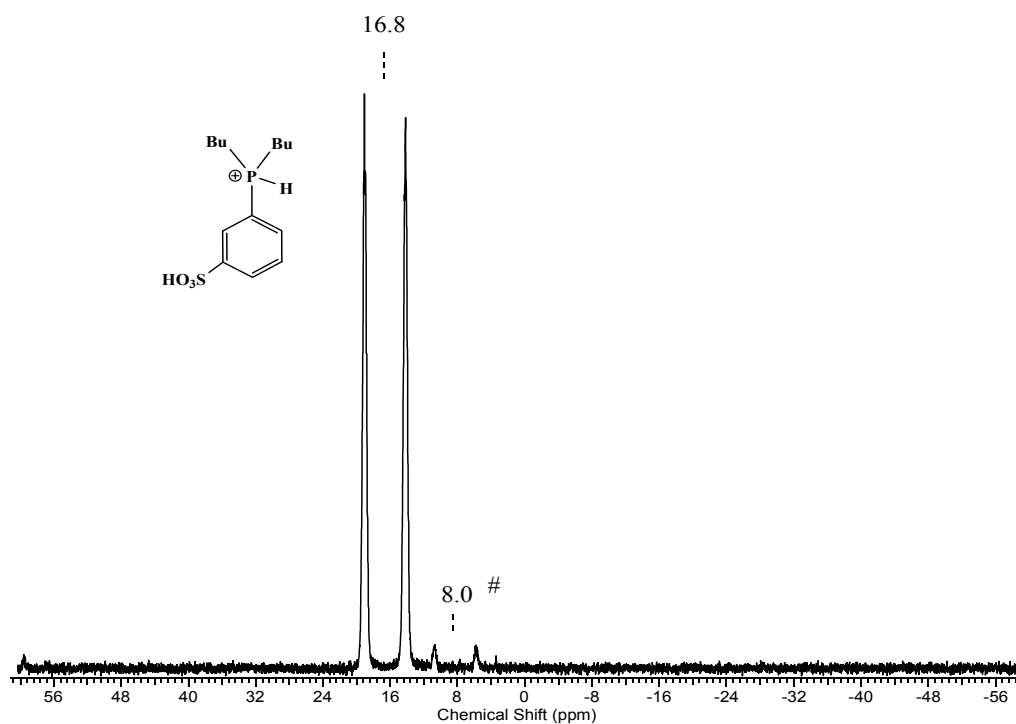


A (CH₃)₂P(C₆H₄-*m*-SO₃Na) ¹³C {¹H}-NMR spektruma D₂O-ban

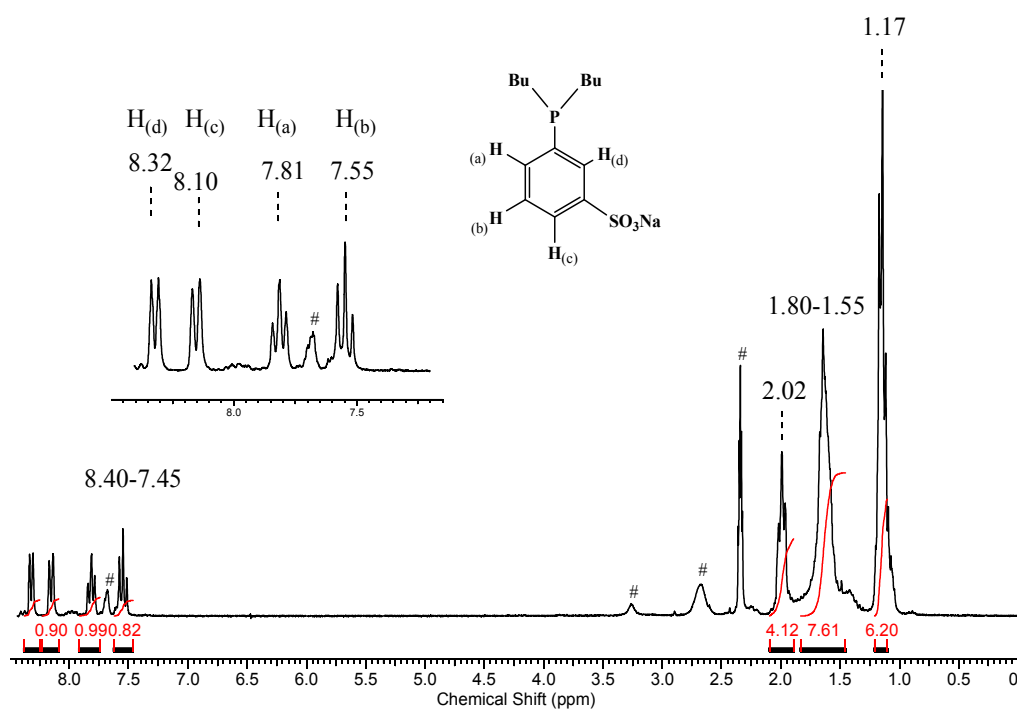


A (CH₃)₂P(C₆H₄-*m*-SO₃Na) ³¹P {¹H}-NMR spektruma D₂O-ban

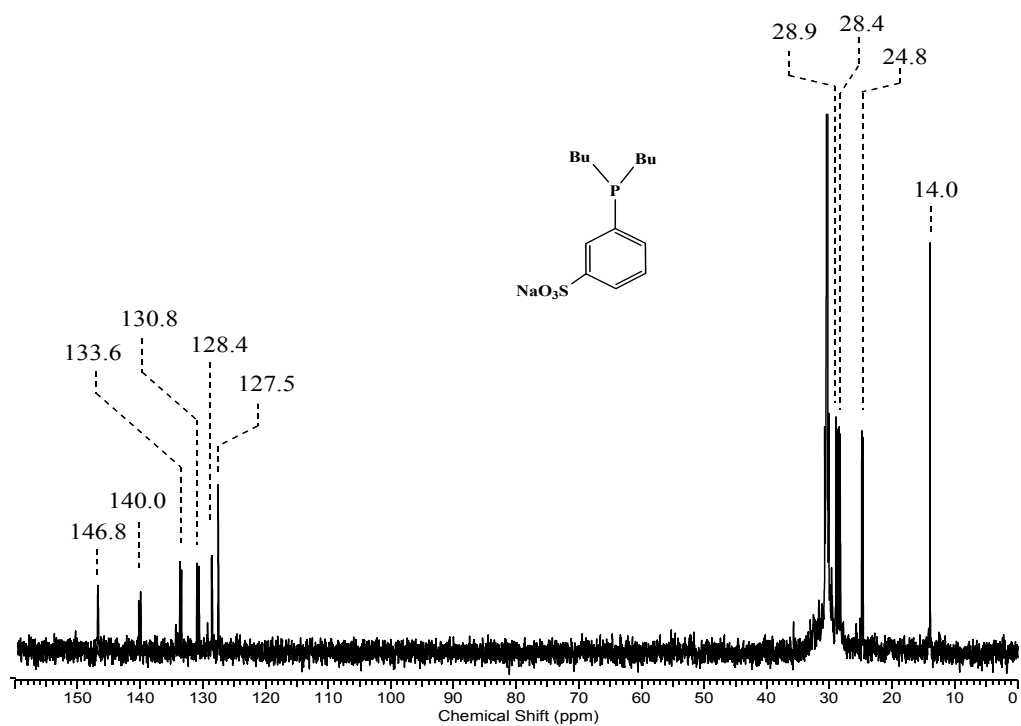
17. melléklet. A dibutil-(metaszulfonált-fenil)-foszfín (12b) NMR spektrumai



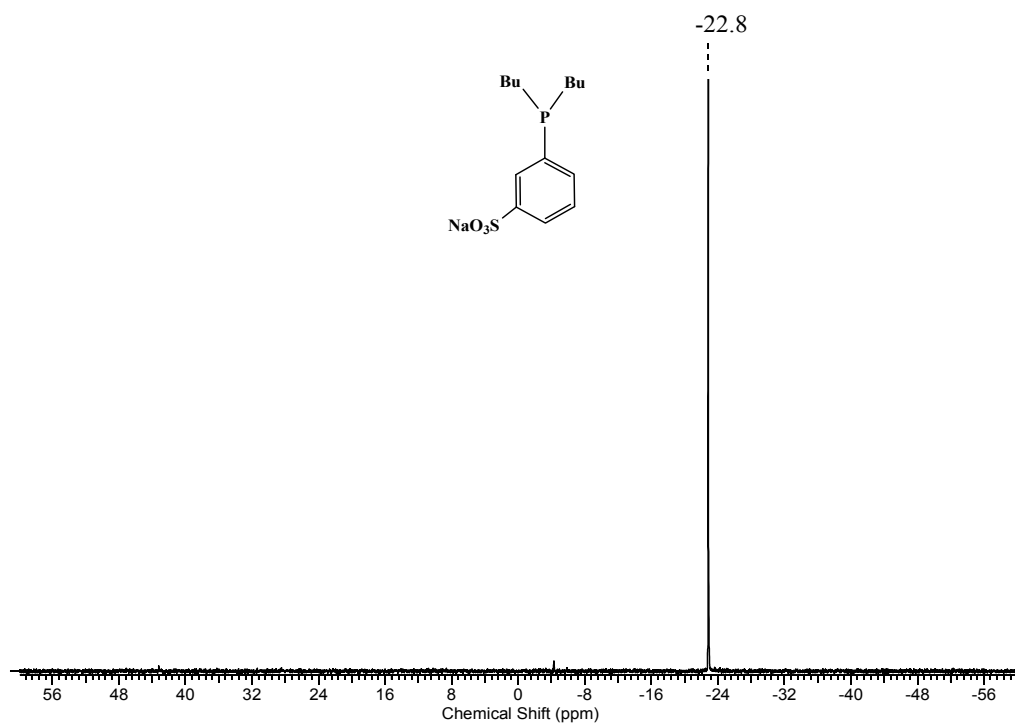
A $\text{Bu}_2\text{P}^+\text{H}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{H})$ ^{31}P -NMR spektruma $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -ben #: ismeretlen komponens



$\text{Bu}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{H})$ ^1H -NMR spektruma $\text{d}_6\text{-acetone}$ -ban, #: ismeretlen komponens

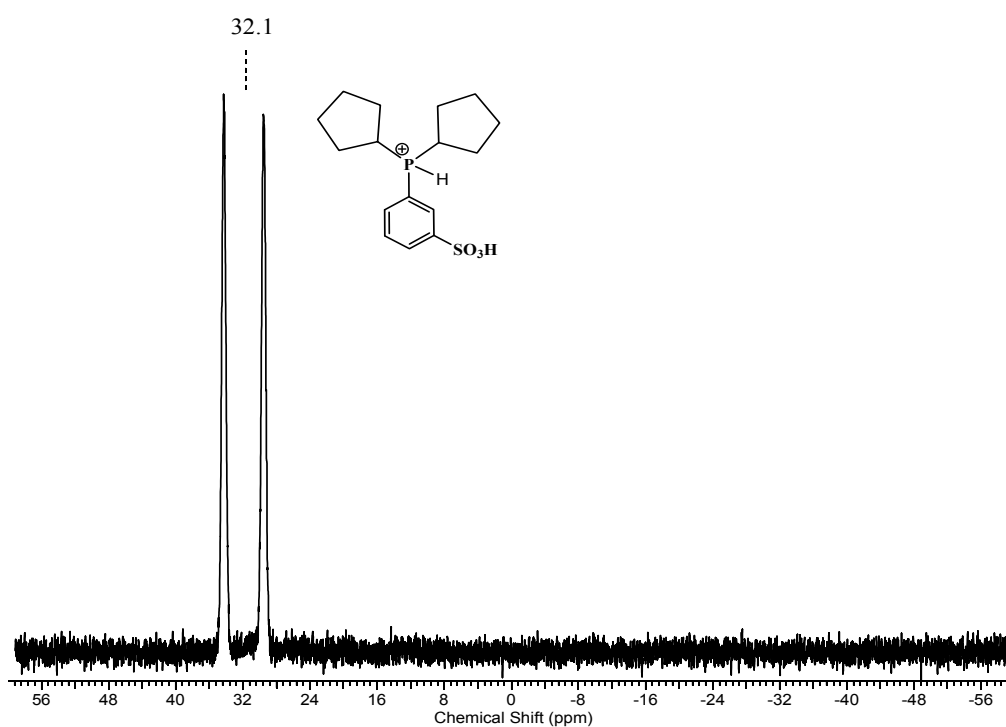


A $\text{Bu}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{H})$ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma $\text{d}_6\text{-acetonban}$

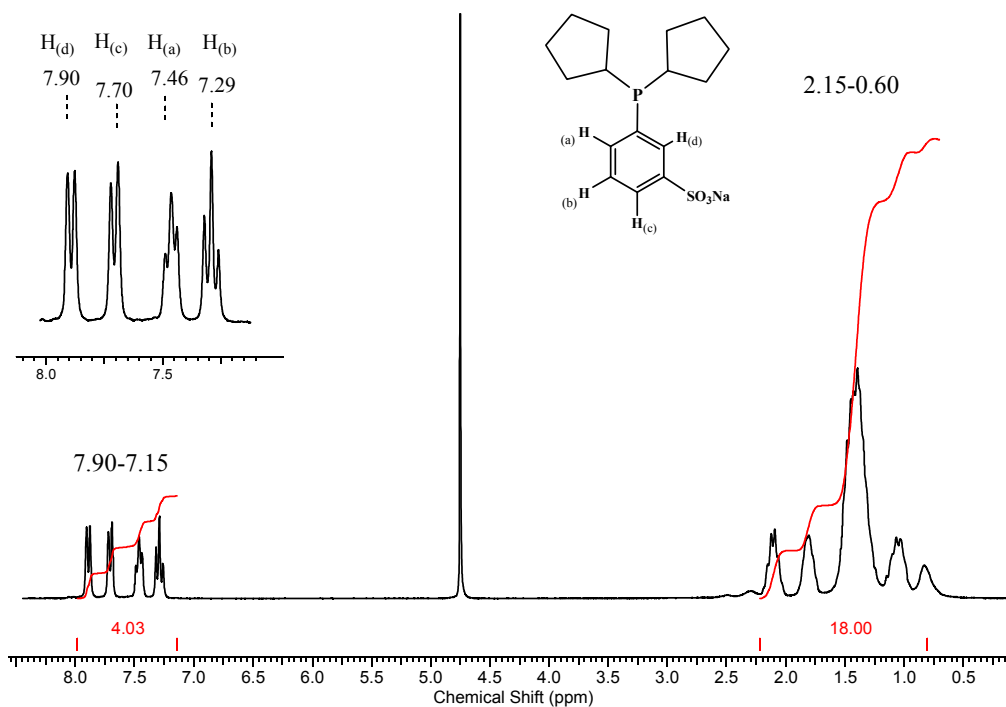


A $\text{Bu}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{H})$ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma $\text{d}_6\text{-acetonban}$

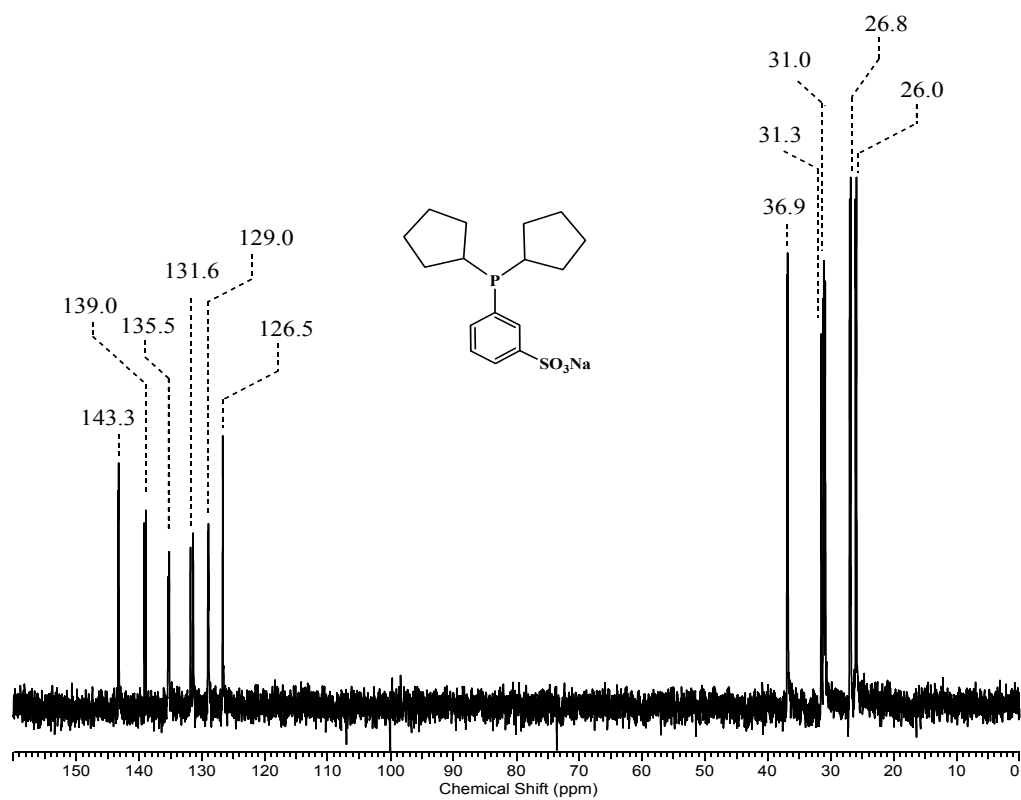
18. melléklet. A diciklopentil-(metaszulfonált-fenil)-foszfin (**12c**) NMR spektrumai



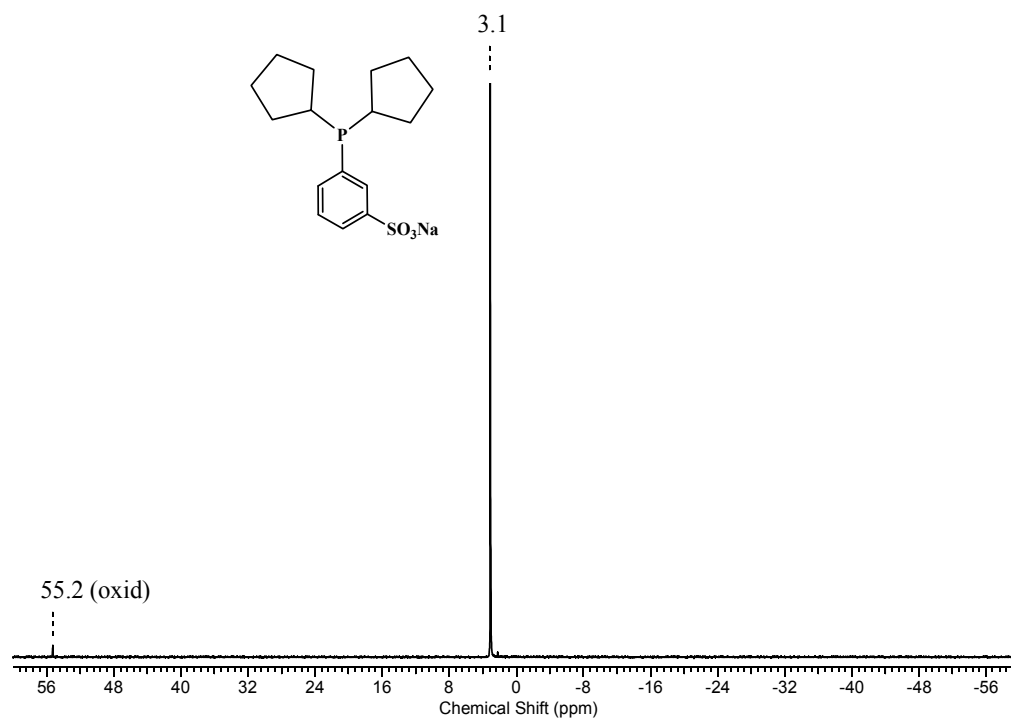
A $\text{Cp}_2\text{P}^+\text{H}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{H})$ ^{31}P -NMR spektruma $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -ben



A $\text{Cp}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{H})$ ^1H -NMR spektruma D_2O -ban



A $\text{Cp}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{H})$ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma D_2O -ban



A $\text{Cp}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{H})$ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektruma D_2O -ban

Jelölésjegyzék

BINAS	Szulfonált-2,2'-bis-(difenilfoszfinometil)-1,1'-binaftil
CHIRAPHOS	2,3-bis-(difenilfoszfino)-bután
Cp	ciklopentil
DCHE	diciklohexil-(etánszulfonáto)-foszfin nátriumsója
DIOP	2,2-dimetil-4,5-((difenilfoszfino)dimetil)dioxolán
DPPE	1,2-bis-(difenilfoszfino)-etán
DPPP	1,3-bis-(difenilfoszfino)-propán
DPPB	1,4-bis-(difenilfoszfino)-bután
FID	Flame Ionization Detector
KCSz	Katalitikus Ciklusszám, angolul: Turnover Number
KCF	Katalitikus Ciklus-frekvencia, angolul: Turnover Frequency
Me	metil
Bu	butil
ⁿ Bu	normál-butil
PROPHOS	1,2-bis-(difenilfoszfino)-propán
Ph	fenil
Py	piridin
THF	tetrahidrofurán
TIOA	triizooktil-amin
TIC	Total Ion Chromatogramm
TPPMS	(metaszulfonálto-fenil)-difenil-foszfin nátriumsója
TPPDS	bis-(metaszulfonálto-fenil)-fenil-foszfin nátriumsója
TPPTS	trisz-(metaszulfonálto-fenil)-foszfin nátriumsója
TPPOTS	trisz-(metaszulfonálto-fenil)-foszfin-oxid nátriumsója

Függelék

A doktori dolgozat alapját képező publikációk

1. **László T. Mika**, László Orha, Norbert Farkas, and István T. Horváth Efficient Synthesis of Water-Soluble Alkyl-bis(m-sulfonated-phenyl)- and Dialkyl-(m-sulfonated-phenyl)-phosphines and Their Evaluation in Rhodium-Catalyzed Hydrogenation of Maleic Acid in Water *Organometallics* **2009**, 28, 1593–1596.
2. Róbert Tuba, **László T. Mika**, Andrea Bodor, Zoltán Pusztai, Imre Tóth, and István T. Horváth Mechanism of the Pyridine-Modified Cobalt-Catalyzed Hydromethoxy-carbonylation of 1,3-Butadiene *Organometallics* **2003**, 22, 1582-1584.

Irodalomjegyzék

1. Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Schlögl, R.; Wong, C.-H., *Catalysis from A to Z*. Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
2. Falbe, J., *New Synthesis with Carbon Monoxide*. Springer-Verlag: Berlin, 1980.
3. Cornills, B.; Herrmann, W. A.; Rasch, M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2144-2163.
4. Roelen, O. Ruhrchemie. DE 849548 (1938).
5. Herd, O.; Heßler, A.; Hingst, M.; Trepper, M.; Stelzer, O., *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 69.
6. Forster, D.; Hersman, A.; Morris, D. E., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1981**, *23*, 89.
7. Horváth, I. T.; Kiss, G.; Stevens, P. A.; Bond, J. E.; Cook, R. A.; Mozeleski, E. J.; Rábai, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3133.
8. Mullen, A., Carbonylations Catalyzed by Metal Carbonyls - Reppe Reactions. In *New synthesis with carbon monoxide*, Falbe, J.; Cornils, B., Eds. Springer-Verlag: Berlin, 1980; pp 243-308.
9. Weissermel, K.; Arpe, H.-J., *Ipari Szerves Kémia*. Nemzeti Tankönyvkiadó: Budapest, 1993.
10. Bertleff, W.; Roeper, M.; sava, X., Carbonylation. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th. ed.; John Wiley & Sons: New York, 2009.
11. Höhm, A., Synthesis of propionic and other acids. In *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*, Cornils, B.; Herrmann, W. A., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 1996.
12. Brooks, R. E.; Gresham, W. F.; Hardy, J. V.; Lupton, J. M., *Ind.Eng.Chem.* **1957**, *49*, 2004.
13. Kunichika, S.; Sakakibara, Y.; Okamoto, T.; Tagaki, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 3405.
14. Knifton, J. F., *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 793.
15. Knifton, J. F., *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2885.
16. Beller, M., Carbonylation of benzyl-X and aryl-X compounds. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Cornils, B.; Herrmann, W. A., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 1996; p 148.
17. Magerlein, W.; Indolese, A. F.; Beller, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2856.
18. Schoenberg, A.; Bartoletti, I.; Heck, R. F., *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3318.
19. Parshall, G. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8716.
20. Okano, T.; Uchida, I.; Nakakaki, T.; Konishi, H.; Kiji, J., *J. Mol. Catal.* **1989**, *54*, 65.
21. Tsuji, J.; Sato, K.; Okumoto, H., *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1341.
22. Murahashi, S.-I.; Imada, Y.; Taniguchi, Y.; Higashiura, S., *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1538.
23. Kiji, J.; Okano, T.; Nishiumi, W.; Konishi, H., *Chem. Lett.* **1988**, 957.
24. Okano, T.; Okabe, N.; Kiji, J., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 2589.
25. Murahasi, S.-I.; Imada, Y.; Nishimura, K., *Tetrahedron* **1994**, *50*, 453.
26. Neibecker, D.; Poirier, J.; Tkatchenko, I., *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2459.
27. Naigre, R.; Alper, H., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *111*, 11.

28. Gresham, W. F.; Brooks, R. E. DUPont. US 2542767 (1951).
29. Hosaka, S.; Tsuji, J., *Tetrahedron* **1971**, 27, 3821.
30. Tsuji, J., *Acc.Chem.Res.* **1969**, 2.
31. Knifton, J. F., *J. Catal.* **1979**, 60, 27.
32. Sielcken, O.; Agterberg, F. P. W.; Haasen, N. C. DSM-Resarch. EP 0728733 (1996)
33. Musser, M. T., Adipic Acid. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th ed.; John Wiley & Sons: New York, 2009.
34. Matsuda, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 524.
35. Matsuda, A.; Uchida, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, 38, 710.
36. Bertleff, W.; Maerk, R.; Gerhard, K.; Panitz, P.; Kummer, R. BASF. EP0267497 (1987).
37. Kummer, R.; Schneider, H.-W.; Weiss, F.-J.; Lemann, O. BASF. US 4256909 (1979).
38. Maerski, R.; Bertleff, W.; Wilfinger, H. J.; Schuch, G.; Harder, W.; Kuehn, G.; Panitz, P. BASF. US4894474 (1990)
39. Platz, R.; Kummer, R.; Schneider, H.-W.; Schwriten, K. BASF. US 4550195 (1981).
40. Beller, M.; Cornils, B.; Frohning, C. D.; Kohlpainter, C. W., *J. Mol. Catal. A* **1995**, 104, 17-85.
41. Isogai, N.; Okawa, T.; Hosokawa, M.; Watanabe, T.; Wakui, N. Co., M. G. C. US 4350668 (1982), US4332966 (1982).
42. Agterberg, F.; Sielcken, O.; D'Amore, M.; Bruner, H. DuPont. EP 728732.
43. Doorn, J. A. v.; Drent, E.; Leeuwen, P. W. n. M. v.; Meijboom, N.; Oort, A. B. v.; Wite, R. L. ShellInternational. EP280380, 1993.
44. Jenck, J. Rhone/Poluenc. US 4454333 (1984).
45. Imyanitov, N. S., *Kinet. Katal.* **1999**, 40, 71.
46. Milstein, D.; Huckaby, J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6150.
47. Beller, M.; Krotz, A.; Baumann, W., *Adv. Synt. Catal.* **2002**, 344, 517.
48. Bank, S.; Rowe, C. A. J.; Schriesheim, A.; Naslund, L. A., *J. Org. Chem.* **1968**, 33.
49. Damico, R., *J. Org.Chem.* **1968**, 33, 1550.
50. Ungváry, F., Hydroformylation - Homogeneous. In *Encyclopedia of Catalysis*, Horváth, I. T., Ed. Wiley: New York, 2003; Vol. 3, p 734.
51. Sternberg, H. W.; Wender, I.; Friedel, R. A.; Orchin, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2718.
52. Mirbach, M. F.; Mirbach, M. J., *J. Mol. Catal.* **1985**, 32, 59.
53. Heck, R. F.; Breslow, D. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1097.
54. Milstein, D., *Acc.Chem.Res.* **1988**, 21, 428-434.
55. Prichard, W. US 2600571 (1952).
56. Bertrand, J. A.; Jonassen, H. B.; Moore, D. W., *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 601.
57. Jonassen, H. B.; Stearns, R. I.; Kentamaa, J.; Moore, D. W.; Whittaker, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2586.
58. Rupilius, W.; Orchin, M., *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 3604.
59. McClellan, W. R.; Hoehn, H. H.; Cripps, N.; Muettterties, E. L.; Howk, B. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1601.
60. Ungváry, F.; Márkó, L., *Organometallics* **1984**, 3, 1466.

61. Heck, R. F.; Breslow, D. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4023.
62. Pino, P.; Piacenti, F.; Bianchini, M., Hydrocarboxylation of Olefins and Related Reactions. In *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, Wender, I.; Pino, P., Eds. Wiley-Interscience: New York, 1977; Vol. II., p 236.
63. Joó, F.; Kovács, J.; Kathó, Á.; Bényei, A.; Decsur, T.; Darensbourg, D. J., *Inorg Synth* **1998**, *31*, 1.
64. Sóvágó, J.; Sisak, A.; Ungváry, F.; Markó, L., *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *227*, 297.
65. Tuba, R.; Mika, L. T.; Bodor, A.; Pusztai, Z.; Tóth, I.; Horváth, I. T., *Organometallics* **2003**, *22*, 1582.
66. Hebrard, F.; Kalck, P., *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4272.
67. Huo, C.-F.; Li, Y.-W.; Beller, M.; Jiao, H., *Organometallics* **2005**, *24*, 3634.
68. Ungváry, F., *J. Organomet. Chem.* **1972**, *36*, 363.
69. Morison, R. T.; Boyd, R. N., *Organic Chemistry*. 4 ed.; Allin and Bacon, Inc.: Boston, 1983.
70. Horváth, I. T.; Millar, J. M., *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1339.
71. Anastas, P. T.; Warner, J. C., *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press: Oxford, 1998.
72. Horváth, I. T., *Green Chem.* **2008**, *10*, 1024.
73. Sheldon, R. A., *CHEMTECH* **1994**, *24*, 38.
74. Cornils, B.; Herrmann, W. A., *Aqueous Phase Organometallic Catalysis*. 2nd. ed.; Wiley-VCH: Weinheim: 2004.
75. Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Eckl, E. W., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *116*, 27.
76. Joó, F.; Kathó, Á., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *116*, 3.
77. Horváth, I. T., *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 641.
78. Horváth, I. T.; Rábai, J., *Science* **1994**, *266*, 72.
79. Sheldon, R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 2399.
80. Wasserscheid, P.; Keim, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772.
81. Welton, T., *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
82. Lutz, E. F., *J. Chem. Edu.* **1986**, *63*, 203.
83. Jesopp, P. G.; Leitner, W., *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*. Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
84. Leitner, W., *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 746.
85. Brink, G.-J.; Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A., *Science* **2000**, *287*, 1636.
86. Cole-Hamilton, D. J., *Science* **2003**, *299*, 1702.
87. Ropartz, L.; Haxton, K. J.; Foster, D. F.; Morris, R. E.; Slawin, A. M. Z.; Cole-Hamilton, D. J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4323.
88. Kuntz, E. G., *CHEMTECH* **1987**, 570.
89. Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Horváth, I. T.; Leitner, W.; Mecking, S.; Oliver-Bourbigou, H.; Vogt, D., *Multiphase Homogeneous Catalysis*. Wiley-VCH: Weinheim: 2005.
90. Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3133.
91. Schiller, G. Chemische Verwertungsgesellschaft. DE 953065 (1952).
92. Pruet, R. L. Union Carbide. US3499932 (1967).

93. Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Kohlpainter, C. W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1524.
94. Wiebus, E.; Cornills, B., *Chem. Ing. Techn.* **1994**, 66, 916.
95. Horváth, I. T., *Catal. Lett.* **1990**, 6, 43.
96. tenBrink, G. J.; Arends, I. W. C. E.; Hoogenraad, M.; Verspui, G.; Sheldon, R. A., *Adv. Synt. Catal.* **2003**, 345, 497.
97. Joó, F., *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 738.
98. Li, C.-J., *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 533.
99. Fuji, K.; Morimoto, T.; Tsutsumi, K.; Kakiuchi, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2409.
100. Armengual, R.; Genin, E.; Michelet, V.; Savignac, M.; Genet, J. P., *Adv. Synt. Catal.* **2002**, 344, 393.
101. Casalnuovo, A. L.; Calabrese, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4324.
102. Studer, A.; Hadida, S.; Ferritto, R.; Kim, S.-Y.; Jeger, P.; Wipf, P.; Curran, D. P., *Science* **1997**, 275, 823.
103. Wende, M.; Meier, R.; Gladysz, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11490.
104. Zhang, W., *Green Chem.* **2009**, 11, 911.
105. Kennedy, G. L.; Butenhoff, J. L.; Olsen, G. W.; O'Connor, J. C.; Seacat, A. M.; Perkins, R. G.; Biegel, L. B.; Murphy, S. R.; Farrar, D. G., *Crit. Rev. Toxicol.* **2004**, 34, 351.
106. Khalil, M. A. K.; Rasmussen, R. A.; Culbertson, J. A.; rins, J. P.; Grimsrud, E. P.; hearer, M. J. S., *Environ. Sci. Thecnol.* **2003**, 37, 4358.
107. Koch, D.; Leitner, W., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13398.
108. Shaikh, A.-A. G.; Sivaram, S., *Chem. Rev.* **1996**, 96, 951.
109. Storzer, U.; Walter, O.; Zevaco, T.; Dinjus, E., *Organometallics* **2005**, 24, 514.
110. Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; deSouza, R. F.; Dupont, J., *Inorg. Chim. Acta.* **1997**, 255, 207.
111. Varma, R. S.; Sahle-Demessie, E.; Pillai, U. R., *Green Chem.* **2002**, 170.
112. Csihony, S.; Fischmeister, C.; Bruneau, C.; Horváth, I. T.; Dixneuf, P. H., *New. J. Chem.* **2002**, 26, 1667.
113. Carlin, R. T.; Wilkes, J. S. J., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1990**, 63, 125.
114. Xu, L. J.; Chen, W. R.; Ross, J.; Xiao, J. L., *Org. Lett.* **2001**, 3, 295.
115. MAtthews, C. J.; Smith, P. J.; Welton, T., *Chem. Commun.* **2000**, 1249.
116. Chauvin, Y.; Musssmann, L.; Olivier, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2698.
117. Salzer, A.; Brasse, C. C. WO99/16776 (1999).
118. Keim, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 235.
119. Keim, W.; Kowaldt, F. H.; Goddart, R.; Krüger, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, 17, 466.
120. Csihony, S.; Mika, L. T.; Vlád, G.; Barta, K.; Mehnert, C. P.; Horváth, I. T., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, 72, 1094.
121. Scurto, A. M.; Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10276.
122. Tolman, C. A., *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
123. Herrmann, W. A.; Kohlpainter, C. W., *Angew. Chem. Int. Ed.Engl.* **1993**, 32, 1524.

124. Pinault, N.; Bruce, D., *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *241*, 1-25.
125. Ahrland, S.; Chatt, J.; Davies, N. R.; Williams, A. A., *J. Chem. Soc.* **1958**, 276, 88.
126. Joó, F.; Bényei, A., *J Organomet. Chem.* **1989**, *363*, C19.
127. Bényei, A.; Joó, F., *J. Mol. Catal.* **1990**, *58*, 151.
128. Horváth, I. T.; Kastrup, R. V.; Oswald, A. A.; Mozeleski, E. J., *Catal. Lett.* **1989**, *2*, 85-90.
129. Larpent, C.; Dabard, R.; Patin, H., *Inorg Chem* **1987**, *26*, 2922.
130. Joó, F.; Beck, M. T., *React. Kin. Catal. Lett.* **1975**, *2*, 257.
131. Joó, F.; Tóth, Z.; Beck, M. T., *Inorg. Chim. Acta.* **1977**, *25*, 61.
132. Kuntz, E. FP 2314910, 1975; GP 2627354, 1976; US 4248802, 1981.
133. Albanese, G.; Manetsberger, R.; Herrmann, W. A. HoechstAG. EP 704450, (1996).
134. Albanese, G.; Manetsberger, R.; Herrmann, W. A.; Schmid, R. HoechstAG. EP 704452, 1996.
135. Fell, B.; Papdogiannakis, G., *J. Prakt. Chem.* **1994**, *336*, 591.
136. Bitterer, F.; Herd, O.; Hessler, A.; Kühnel, M.; Rettig, K.; Stelzer, O.; Sheldrick, W. S.; Nagel, S.; Rösch, N., *Inorg Chem* **1996**, *35*, 4103.
137. Herd, O.; Heßler, A.; Langhans, K. P.; Stelzer, O., *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 99.
138. Stelzer, O.; Langhans, K. P.; Weferling, N. HoechstAG. DE 4141299, 1993; EP 638578, 1995.
139. Suciu, E. N.; Livingston, J. R.; Mozeleski, E. J. ExxonChemical. US 5300617 (1994).
140. Drent, E.; Pello, D. H. L. Shell. EP632084, (1995).
141. Wallow, Z. I.; Goodson, F. E.; Novak, B. M., *Organometallics* **1996**, *15*, 3708.
142. Herrmann, W. A.; Kohlpainter, C. W.; Manetsberger, R. B.; Bahrmann, H.; Kottmann, H., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *97*, 65.
143. Bartik, T.; Bartik, B.; Hanson, B. E.; Guo, I.; Tóth, I., *Organometallics* **1993**, *12*, 164.
144. Ding, H.; Hanson, B. E.; Bakos, J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1645.
145. Ding, H.; Hanson, B. E.; Bartik, T.; Bartik, B., *Organometallics* **1994**, *13*, 3761.
146. Ganguly, S.; Mague, J. T.; Rundhill, D. M., *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3500.
147. Gulyás, H.; Szöllösy, Á.; Szabó, P.; Halmos, P.; Bakos, J., *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2775 és a benne foglalt hivatkozások.
148. Gellpe, A. E. S.; Weerman, J. J. E.; Goedheijt, M. S.; Kamer, P. C.; vanLeeuwen, P. W. N. M.; Hiemstra, H., *Tetrahedron* **1999**, *55*, 6657.
149. Amrani, Y.; Lecomte, L.; Sinou, D.; Bakos, J.; Tóth, I.; Heil, B., *Organometallics* **1989**, *8*, 542-547.
150. Bahrmann, H.; Lappe, P.; Herrmann, W. A.; Manetsberger, R. M.; Albanese, G. P. HoechstAG. DE 4321512 (1993).
151. Chauvel, A.; Delmon, B.; Hölderich, W. F., *Appl. Catal.* **1994**, *115*, 173.
152. Bartik, T.; Bartik, B.; Hanson, B. E.; Glass, T.; Bebout, W., *Inorg Chem* **1992**, *31*, 2667.
153. Herrmann, W. A.; Kohlpainter, C. W., *Inorg Synth* **1998**, *32*, 8.
154. Herrmann, W. A.; Albanese, G. P.; Manetsberger, R. M.; Lappe, P.; Bahrmann, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 811.
155. Mohr, B.; Lynn, D. M.; Grubbs, R. H., *Organometallics* **1996**, *15*, 4317.

- 156. Jänsch, H.; Kannenberg, S.; Boche, G., *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2923.
- 157. Hofmann, A. W., *Chem. Ber.* **1871**, 4, 372.
- 158. Hofmann, A. W., *Chem. Ber.* **1872**, 6, 292.
- 159. Letsinger, R. L.; Nazy, J. R.; Hussey, A. S., *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 1806.
- 160. Chopdekar, V. M. DE OS 2638720 (1997).
- 161. Hiebert, H., *Chem. Ber.* **1906**, 39, 160.
- 162. Meisenheimer, J., *Angew. Chem.* **1926**, 449, 213.
- 163. Mika, L. T.; Orha, L.; Farkas, N.; Horváth, I. T., *Organometallics* **2009**, 28, 1593.
- 164. Herrmann, W. A.; Cornills, B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1048.
- 165. Kohlpaintner, C. W., Hydroformylation – Industrial. In *Encyclopedia of Catalysis* Horváth, I. T., Ed. Wiley: New York, 2003; Vol. 3, p 787.
- 166. Bartik, T.; Bartik, B.; Hanson, B. E. A., *J. Mol. Catal.* **1993**, 85, 121.
- 167. Wood, C. D.; Garrou, P. E., *Organometallics* **1984**, 3, 170.